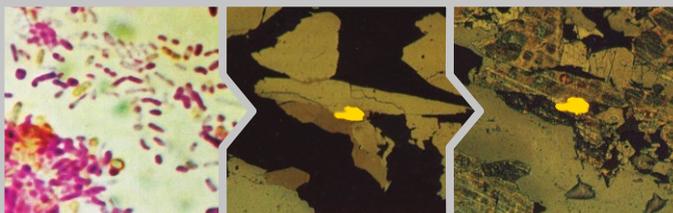


BIOlixiviación



TECNOLOGÍA
DE LA LIXIVIACIÓN
BACTERIANA
DE MINERALES

BIOLIXIVIACIÓN

Tecnología de la Lixiviación Bacteriana de Minerales

BIOLIXIVIACIÓN

Tecnología de la Lixiviación Bacteriana de Minerales

Fidel Sergio Misari Chuquipoma

fmisari@osinergmin.gob.pe

Primera edición: Octubre 2016

Tiraje: 2000 ejemplares

Prohibida la reproducción total o parcial de este libro,
sin la autorización escrita del autor.

Asesora:

Dra. Raquel Rosario Misari Beizaga

Diagramación y diseño:

Ing. Ruth Patricia Misari Beizaga

Foto de portada:

Partícula de oro encapsulada en arsenopirita y pirita antes y después del ataque bacterial.
Biox Process

Editado por:

© Organismo Supervisor de la Inversión en Energía y Minería, Osinergmin 2016

Calle Bernardo Monteagudo N° 222

Magdalena del Mar

Lima 17 – Perú

Impreso en:

IAKOB Comunicadores y Editores S.A.C.

Calle Los Talladores 474 Urb. Ind. El Artesano, Ate, Lima - Perú, Octubre 2016

R.U.C. 20524555701

ISBN: 978-612-46124-8-0

Hecho el Depósito Legal en la Biblioteca Nacional del Perú N° 2016-13967

Lima - Perú

Osinermin no se identifica, necesariamente, ni se hace responsable de las opiniones vertidas en el presente documento por el autor. Las ideas expuestas en el presente libro o documento de trabajo pertenecen a su autor y no implican necesariamente una posición institucional de Osinermin. La información contenida en el presente documento se considera proveniente de fuentes confiables, pero Osinermin no garantiza su completitud ni su exactitud.

*En memoria de mi esposa Martha,
gran compañera, amiga y consejera,
que con su nobleza y paciencia en
vida dio todo por mí.*

INDICE

PRÓLOGO	11
INTRODUCCIÓN	13

CAPÍTULO I

LIXIVIACIÓN BACTERIANA

1.	CINÉTICA Y TERMODINÁMICA DE LA LIXIVIACIÓN BACTERIANA	15
1.1.	VELOCIDAD DE REACCIONES	15
1.2.	ORDEN DE UNA REACCIÓN	16
1.3.	CONSTANTE DE VELOCIDAD	18
1.4.	ANÁLISIS DE RESULTADOS CINÉTICOS	19
1.4.1.	Método de integración	19
1.4.2.	Método diferencial	19
1.5.	MÉTODO DE INTEGRACIÓN	20
1.5.1.	Cinética de primer orden	20
1.5.2.	Cinética de segundo orden	22
1.6.	VIDA MEDIA DE UNA REACCIÓN	25
1.7.	MÉTODO DE AISLAMIENTO	30
1.8.	REACCIONES QUE NO TIENEN ORDEN SIMPLE	30
1.9.	MOLECULARIDAD Y ORDEN	32
1.10.	LEY DE ARRHENIUS	33
1.11.	ENERGÍA DE ACTIVACIÓN	38
1.12.	FACTOR DE FRECUENCIA	41
2.	ASPECTOS FUNDAMENTALES DE LA LIXIVIACIÓN BACTERIANA	46
2.1.	GÉNEROS DE BACTERIAS IMPORTANTES	46
2.2.	PRINCIPIOS BÁSICOS DEL FUNCIONAMIENTO CELULAR	47
2.3.	MORFOLOGÍA DEL THIOBACILLUS FERROOXIDANS	49
2.4.	IDENTIFICACIÓN DE BACTERIAS	50
2.5.	MECANISMO DE LA ACCIÓN BACTERIAL	51
2.5.1.	Oxidación de sulfuros	51
2.5.2.	Oxidación de hierro ferroso	53
2.6.	CULTIVOS BACTERIALES EN LABORATORIO	54
2.6.1.	Procedimiento de aislamiento de cultivos	54
2.6.2.	Aislamiento de cultivos puros	56
2.6.3.	Cultivo continuo de bacterias	59
2.7.	POBLACIÓN BACTERIAL	60
2.7.1.	Número más probable	61
2.7.2.	Contraste de fases para el microscopio	64
2.7.3.	Poder resolutivo y aumento	65
2.8.	TRANSFERENCIA DE ENERGÍA EN SISTEMAS BIOLÓGICOS	66
2.9.	ADAPTACIÓN DE BACTERIAS	67
2.10.	FASE EXPONENCIAL	67
2.11.	FASE MUERTA	69
2.12.	FACTORES QUE TIENEN INFLUENCIA EN LA ACTIVIDAD BACTERIAL	71

2.12.1	Efecto del medio ambiente	71
2.12.2	Sistema de energía – rH ₂	72
2.12.3	Fundamento teórico sobre reacciones redox	74
2.12.4	Energía libre estándar y la constante de equilibrio	77
2.12.5	Electrodo de hidrógeno	77
2.12.6	Energía libre de reacciones y mediciones de voltaje	78
2.12.7	Diagrama Eh – pH	81
2.12.8.	Efecto de la temperatura	89
2.12.9	Efecto del sustrato	95
2.12.10	Efecto del pH	101
2.12.11	Efectos de los nutrientes	101
2.12.12	Efecto del ión férrico	103
2.12.13	Efecto del tamaño de partícula de mineral	104
2.13.	OXIDACIÓN BACTERIAL DE MINERALES	105
2.13.1	Lixiviación de pirita, marcasita y pirrotita	105
2.13.2	Lixiviación de minerales sulfurados de cobre	105
2.13.3	Lixiviación de sulfuros de níquel y cobalto	106
2.13.4	Lixiviación de sulfuros de zinc	107
2.13.5	Lixiviación de sulfuros de plomo, antimonio, molibdeno y arsénico	107
2.13.6	Lixiviación de minerales de uranio	109
2.13.7	Compuestos de arsénico	109
2.13.8	Solubilización de la sílice y del silicato	112
2.13.9	Microorganismos y el manganeso	115
2.13.10	Nódulos marinos de ferromanganeso	118

CAPÍTULO II

LIXIVIACIÓN A NIVEL DE LABORATORIO

1.	CONSIDERACIONES PRELIMINARES	119
2.	LIXIVIACIÓN EN MATRICES ERLLENMEYER SOMETIDOS A AGITACIÓN	120
2.1.	Pruebas de lixiviación química	121
2.2.	Pruebas de lixiviación bacteriana	122
2.3	Curvas típicas de lixiviación	124
2.4.	Lixiviación de minerales esterilizados	125
3.	LIXIVIACIÓN EN REACTOR ESTACIONARIO	126
4.	LIXIVIACIÓN EN REACTOR CONTINUO	127
4.1.	Balance de células	128
4.2	Balance de materia sobre nutriente	129
4.3	Modelo para crecimiento	130
4.4	Productividad	133
5.	LIXIVIACIÓN EN COLUMNA	134

CAPÍTULO III

LIXIVIACIÓN A NIVEL PILOTO E INDUSTRIAL

1.	TÉCNICAS DE LIXIVIACIÓN	141
1.1.	LIXIVIACIÓN IN SITU, EN BOTADERO Y EN PILA	141
1.1.1.	Lixiviación in situ	141
1.1.2.	Lixiviación en botadero (Dump)	143
1.1.3.	Lixiviación en pila (Heap)	143
1.2.	LIXIVIACIÓN POR PERCOLACIÓN	146
1.3.	LIXIVIACIÓN POR AGITACIÓN	147
1.4.	LIXIVIACIÓN EN ESTANQUE (VAT LEACHING)	149
1.5.	LIXIVIACIÓN A PRESIÓN	150
2.	OPTIMIZACIÓN DEL SISTEMA DE LIXIVIACIÓN	151
2.1.	EVALUACIÓN GEOLÓGICA	151
2.2.	EVALUACIÓN DE LA LIXIVIABILIDAD DEL MINERAL	151
2.3.	MANEJO DE SOLUCIONES	152
2.4.	OPTIMIZACIÓN DEL DISEÑO	152
2.5.	POBLACIÓN BACTERIAL	153
3.	TÉCNICA DE CONSTRUCCIÓN DE PILAS	154
3.1.	PREPARACIÓN DEL TERRENO	154
3.2.	MÉTODO DE FORMACIÓN DE UN BOTADERO	155
4.	CONDICIONES DE OPERACIÓN	156
4.1.	CONTROLES A EFECTUARSE	157
4.2.	DESCRIPCIÓN DE LAS OPERACIONES	157
5.	SOLUCIÓN LIXIVIANTE	160
5.1.	MÉTODOS DE ALIMENTACIÓN DE SOLUCIÓN LIXIVIANTE	160
5.1.1.	Métodos de rociamiento o sprays	160
5.1.2.	Inundación	161
5.1.3.	Inyección con tubos verticales	161
6.	SOLUCIÓN IMPREGNADA	162
7.	LIXIVIACIÓN BACTERIAL DE MINERALES SULFURADOS DE COBRE DE BAJA LEY	163

CAPÍTULO IV

RECUPERACIÓN DE COBRE DE LA SOLUCIÓN IMPREGNADA PROVENIENTE DE BIOLIXIVIACIÓN

1.	CEMENTACIÓN CON CHATARRA DE FIERRO	169
1.1.	QUÍMICA DE LA CEMENTACIÓN	170
1.2.	CINÉTICA DE CEMENTACIÓN	171
1.3.	CEMENTACIÓN A NIVEL DE LABORATORIO	172
1.3.1.	Cementación continua en Laboratorio	172
1.4.	CEMENTACIÓN A NIVEL DE PLANTA PILOTO	173
1.4.1.	Pretratamiento de la chatarra de hierro	174
1.4.2.	Consumo de Fierro en el Proceso	174
1.4.3.	Tratamiento posterior del cemento de cobre	175
1.5.	TIPOS DE EQUIPOS PARA LA CEMENTACIÓN	177
2.	EXTRACCIÓN POR SOLVENTES	180
2.1.	FUNDAMENTO DE LA EXTRACCIÓN POR SOLVENTES	180
2.2.	BASES QUÍMICAS Y TÉCNICAS DEL PROCESO	180
2.3.	APLICACIONES METALÚRGICAS	183

2.4.	OBJETIVOS DEL PROCESO	184
2.5.	PARÁMETROS QUE CONTROLAN EL PROCESO	184
2.5.1.	Funcionalidad con respecto al pH	185
2.5.2	Selectividad en la Extracción	186
2.5.3	Isotermas de Extracción y Reextracción	187
2.5.4	Eficiencia por Etapa	191
2.5.5	Cinética de Extracción	193
2.5.6	Capacidad de Carga 239	195
2.5.7	Estabilidad del Extractante	197
3.	ELECTRODEPOSICIÓN	198
3.1.	VOLTAJE DE CELDA Y CONSUMO DE ENERGÍA	199
3.2.	EFICIENCIA DE CORRIENTE CATÓDICA: INTERFERENCIA DE LAS REACCIONES DE FIERRO	200
3.3.	PUREZA DEL CÁTODO: COMPORTAMIENTO DE LAS IMPUREZAS EN EL ELECTROLITO	202
3.4.	PRÁCTICA DE LA ELECTRODEPOSICIÓN EN CASA TANQUE	203
3.5.	PROBLEMAS ESPECIALES DE LOS ELECTROLITOS DE EXTRACCIÓN POR SOLVENTES	203
3.6.	MEJORAS RECIENTES EN LA PRÁCTICA DE ELECTRODEPOSICIÓN	204
3.7.	DISEÑO DE UNA PLANTA ELECTRODEPOSICIÓN	205
3.8.	CÁTODO, ÁNODO, PLACA MADRE	206

CAPÍTULO V

LA BIOOXIDACIÓN COMO PRETRATAMIENTO PARA LA RECUPERACIÓN DE ORO Y PLATA

1.	PRETRATAMIENTO BIOLÓGICO PARA INCREMENTAR LA RECUPERACIÓN DE PLATA DE MINERALES Y CONCENTRADOS REFRACTARIOS	209
2.	PRE OXIDACIÓN BIOLÓGICA PARA AUMENTAR LA RECUPERACIÓN DE ORO Y PLATA A PARTIR DE MINERALES Y CONCENTRADOS PIRÍTICOS REFRACTARIOS	221
3.	INCREMENTO DE RECUPERACIÓN DE ORO MEDIANTE OXIDACIÓN BACTERIANA	228
4.	BIOOXIDACIÓN DE RESIDUOS DE PIRITA DE ORO CON BACTERIAS ADAPTADAS	233
5.	DISEÑO DEL DIAGRAMA DE FLUJO, CONTROL DEL PROCESO Y ESTRATEGIAS DE OPERACIÓN EN LA BIOOXIDACIÓN DE MINERALES REFRACTARIOS DE ORO	241
6.	MEJORA DE LA RECUPERACIÓN DE ORO MEDIANTE PRETRATAMIENTO MICROBIOLÓGICO DE SULFUROS Y MINERALES CARBONACEOS REFRACTARIOS	252
7.	EL ROL DE LA PIRROTITA Y PIRITA EN LA LIXIVIACION BACTERIANA DE LA CHALCOPIRITA	263

CAPÍTULO VI

BIORREMEDIACIÓN DE EFLUENTES LÍQUIDOS MINERO METALÚRGICOS

1.	TRATAMIENTO DE FLUENTES ÁCIDOS	271
1.1.	Mecanismo de ocurrencia de la polución	272
1.2.	Tratamiento de efluentes contaminantes mediante oxidación bacterial y neutralización	273
1.3.	Experimentación en laboratorio	276
1.3.1.	Caracterización del efluente	276
1.3.2.	Metodología de tratamiento	276
2.	BIODEGRADACIÓN DE CIANURO	280

BIBLIOGRAFÍA

285

PRÓLOGO

Actualmente, las entidades gubernamentales a nivel mundial han tomado mayor interés respecto a la contaminación ambiental, debido a las influencias negativas de la polución en la agricultura y en la salud humana.

Dentro de los diferentes tipos de contaminación ambiental se encuentran las derivadas de las actividades minero metalúrgicas que, como resultado de sus diversas operaciones, generan contaminantes. Estos pueden ser efluentes líquidos, sólidos y/o gaseosos, que necesariamente requieren de la aplicación de técnicas de tratamiento antes de ser devueltos a la naturaleza.

Asimismo, es importante mencionar que dentro de los procesos mineros metalúrgicos, las principales fuentes de contaminación ambiental son las aguas de mina, los efluentes de los procesos metalúrgicos, y los drenajes de los depósitos de relaves y de los desmonte.

De acuerdo a lo señalado, para proteger nuestra salud y medio ambiente es necesario tomar medidas adecuadas para controlar la contaminación. Existen diferentes métodos para lograr este objetivo. Entre ellos, uno de los métodos que está siendo utilizado con éxito para procesar los efluentes contaminados es el tratamiento biológico seguido de una neutralización. Esta tecnología ha demostrado tener costos más baratos que otros procesos. Por ejemplo en Japón se está aplicando con éxito la oxidación bacteriana para tratar las aguas contaminadas provenientes de la mina Matsuo (7,400 gal/min).

La lixiviación bacteriana de minerales sulfurados ha estado ocurriendo en forma natural durante siglos hasta que se descubrió que la bacteria del tipo *Thiobacillus Ferrooxidans* era la responsable de la generación de aguas ácidas y de la disolución de elementos metálicos a partir de sulfuros. Este hallazgo representa una solución potencial al problema que afrontan diferentes minas en el mundo, en las que se aprecia el agotamiento de los depósitos de minerales de alto grado. Por eso, esto obliga a desarrollar métodos efectivos para la recuperación de metales desde minerales sulfurados de bajo grado.

El presente trabajo, denominado Biolixiviación, es un estudio que contempla los aspectos fundamentales del empleo de microorganismos para la extracción de metales a partir de minerales sulfurados de baja ley. Asimismo, para la recuperación de oro de minerales refractarios y para el tratamiento de efluentes contaminantes que se generan en las

actividades minero metalúrgicas. El estudio trata aspectos de cinética y termodinámica de la lixiviación bacteriana, así como también principios relacionados a las interacciones de factores físicos y químicos que tienen que ver con el crecimiento de la bacteria *Thiobacillus Ferrooxidans*. El autor aporta valiosos puntos de vista referentes al manejo de la tecnología bacteriana desde la etapa de laboratorio, hasta su aplicación industrial.

El ingeniero Fidel Misari es funcionario del área de minería del Osinergmin y tiene una amplia experiencia, especialmente en investigación y desarrollo de operaciones metalúrgicas. Además, ha realizado las siguientes publicaciones: Principios Básicos de Metalurgia Extractiva, Manual de Lixiviación Bacteriana, Biohidrometalurgia y Metalurgia del Oro.

Jesús Tamayo Pacheco
Presidente del Consejo Directivo
Osinergmin

INTRODUCCIÓN

En la recuperación de valores metálicos, un nuevo campo de la Metalurgia Extractiva llamado Biolixiviación está siendo desarrollado. Esta tecnología se refiere a la extracción acuosa de metales a partir de minerales de desecho. Para ello, se emplean microorganismos que actúan como catalizadores en las reacciones de disolución.

En general, durante las operaciones de minado se producen materiales de desbroce de baja ley que no pueden ser tratados económicamente mediante los métodos convencionales. Sin embargo, la aplicación adecuada de la Lixiviación Bacteriana permite el beneficio de dichos materiales. En consecuencia, la Biolixiviación se presenta como una alternativa interesante al ser una tecnología relativamente simple, económica y que permite un control más estricto de la contaminación ambiental.

La publicación de este libro obedece a mi afán de contribuir con el conocimiento y difusión de esta tecnología. He puesto especial cuidado en incluir en el contenido de la presente los aspectos más relevantes de la Biolixiviación, de modo que el lector se familiarice, en primera instancia, con los aspectos básicos teóricos y luego en el campo netamente práctico. Es mi intención, incentivar a las empresas mineras a fin de que realicen investigaciones orientadas al beneficio de minerales de difícil tratamiento, así como a la eliminación de elementos contaminantes de los efluentes provenientes de las actividades minero metalúrgicas.

El libro contempla básicamente los siguientes aspectos: Cinética, Termodinámica, Aspectos fundamentales de la Lixiviación Bacteriana, Lixiviación a nivel de laboratorio, Lixiviación a nivel piloto e industrial, Biolixiviación de minerales sulfurados de cobre de baja ley, Biolixiviación como pre tratamiento para la recuperación de oro y plata y Biorremediación de efluentes líquidos minero metalúrgicos. Debido a la complejidad del proceso bacterial en sí y a que muchos aspectos todavía se encuentran en etapa de investigación, no ha sido posible desarrollar algunos puntos con la amplitud debida. Por ello, se recomienda consultar la bibliografía existente.

La publicación de esta obra ha sido posible gracias al apoyo del Ingeniero Víctor Carlos Estrella, Gerente de Fiscalización Minera del Organismo Supervisor de la Inversión en Energía y Minería. A él le manifiesto mi sincero agradecimiento, haciéndolo extensivo a la alta dirección del Osinergmin.

Asimismo, mi agradecimiento póstumo a Josefina y Fidel, mis padres, que no tuvieron la oportunidad de disfrutar de este momento especial de mi vida profesional, por haberme dado la luz de la vida y por haber impregnado en mí los valores que hicieron posible este anhelo largamente esperado. Comentario aparte merecen mis nietos Néstor Sergio, Néstor Tadeo, Heward Joaquín, Néstor Patricio y Martha Alessandra, niños que con sus acciones alegran mi existencia.

Fidel Sergio Misari Chuquipoma

1

LIXIVIACIÓN BACTERIANA

1. CINÉTICA Y TERMODINÁMICA DE LA LIXIVIACIÓN BACTERIANA

1.1. VELOCIDAD DE REACCIONES

La velocidad de una reacción química generalmente se expresa como la velocidad de cambio de la concentración de un reactante o producto. La Fig. 1 muestra para la reacción hipotética:



las variaciones en concentraciones del reactante A y del producto X, como una función del tiempo. A cualquier tiempo podemos trazar una tangente a la curva (I) para la desaparición de A. La pendiente de esta tangente (con el signo omitido de tal manera que la velocidad sea siempre positiva) es la velocidad de desaparición de A a ese tiempo. Como un caso especial, podemos trazar la tangente a $t = 0$, correspondiendo al comienzo de la cinética del experimento (velocidad inicial).

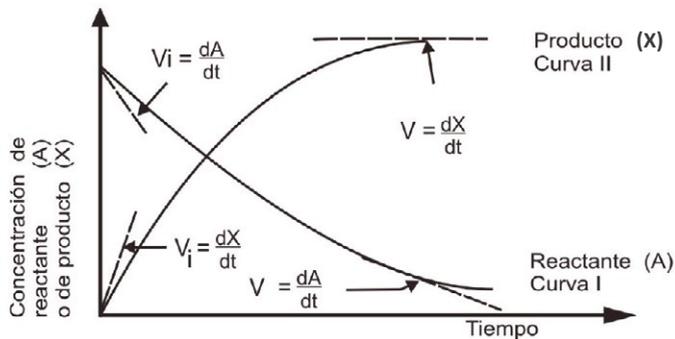


Fig. 1. Variaciones con el tiempo de las concentraciones de un reactante (A) curva I y de un producto (X) curva II.

Alternativamente, podemos tratar con la curva (II) para la formación de X y luego trazar las tangentes respectivas. En este caso, cada pendiente representará la velocidad de formación de X al tiempo indicado.

En ambos casos la velocidad será la concentración dividida por el tiempo que, generalmente, se expresa como $\text{mol dm}^{-3}\text{s}^{-1}$ o como Ms^{-1} . El símbolo M representa mol dm^{-3} .

Notar que el valor numérico para la velocidad puede ser diferente según la sustancia a la cual se refiere. Por ejemplo, en la síntesis del amoníaco:



la velocidad de formación del amoníaco es dos veces la velocidad de desaparición del nitrógeno y la velocidad de desaparición del hidrógeno es tres veces la velocidad de desaparición del nitrógeno. Por consiguiente, para evitar ambigüedad el reactante o producto al cual la velocidad se refiere, deberá ser especificado.

1.2. ORDEN DE UNA REACCIÓN

La velocidad, V, de una reacción está relacionada a las concentraciones de los reactantes A, B,... por una ecuación del tipo:

$$V = k [\text{A}]^\alpha [\text{B}]^\beta \dots \quad (3)$$

donde α y β son constantes. Entonces, se dice que la reacción es de α° orden con respecto a A, y de β° orden con respecto a B, y así sucesivamente. El orden total, n, es la suma de varios órdenes, α, β, \dots

$$n = \alpha + \beta + \dots \quad (4)$$

notar que el orden de la reacción es una cantidad experimental.

Ejemplo:

Algunos resultados para la reacción entre 2 sustancias A y B, son los siguientes:

TABLA - 1

REACTANTES		VELOCIDAD
[A] (mol dm^{-3})	[B] (mol dm^{-3})	V ($\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$)
1.2×10^{-1}	4.5×10^{-2}	6.5×10^{-4}
2.4×10^{-1}	9.0×10^{-2}	2.6×10^{-4}
7.2×10^{-1}	9.0×10^{-2}	7.8×10^{-4}

Asumiendo que la reacción tiene un orden simple y que la ecuación de la velocidad de reacción es de la forma:

$$V = k [A]^X [B]^Y$$

determinar los ordenes x e y, y la constante de velocidad k.

Solución:

Una comparación de las filas 2 y 3 muestran que manteniendo constante [B] y multiplicando [A] por un factor de 3, la velocidad aumenta por un factor de 3. La velocidad luego es proporcional a [A]; es decir, el orden con respecto a [A] es la unidad. Una comparación de las filas 1 y 2 muestran que duplicando ambos, [A] y [B], aumenta V por un factor de 4. Dado que x = 1, al duplicar [A] solo se duplicaría la velocidad; un incremento adicional es causado por duplicación de [B], de manera que y = 1. La ley de la velocidad luego será:

$$V = k [A][B] \quad (5)$$

El valor de k se encuentra reemplazando cualquier conjunto de valores de V, [A] y [B] en esta ecuación, por ejemplo:

$$6.5 \times 10^{-4} = k(1.2 \times 10^{-1}) (4.5 \times 10^{-2})$$

$$k = \frac{6.5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}}{(1.2 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}) (4.5 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3})}$$

$$k = 0.120 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1})$$

Este ejemplo es útil a modo de ilustración, pero los ordenes y las constantes de velocidad en la práctica generalmente son determinadas de un modo más sistemático.

No todas las reacciones pueden ser caracterizadas con el "orden" de reacción; por ejemplo, las reacciones catalizadas por enzimas o por microorganismos frecuentemente siguen la ecuación de Michaelis – Menten o la ecuación Monódica.

$$V = \frac{V_m S}{K + S} \quad (6)$$

donde V_m y K son constantes y S es la concentración del sustrato. Esta ecuación no corresponde a un orden simple. Sin embargo, bajo 2 condiciones limitantes un orden puede ser asignado. Así, si la concentración del sustrato S es mucho menor que K , ($[S] \ll K$), la ecuación Monódica será:

$$V = \frac{V_m}{K} [S] \quad (7)$$

La reacción es luego de primer orden respecto a $[S]$. Del mismo modo, cuando $[S]$ es lo suficientemente más grande que K , ($[S] \gg K$), la ecuación Monódica se reduce a:

$$V = V_m \quad (8)$$

La velocidad luego es independiente de $[S]$, es decir, es proporcional a $[S]^0$ y se dice que es de orden cero.

1.3. CONSTANTE DE VELOCIDAD

La constante k que aparece en las ecuaciones de velocidad es conocida como la CONSTANTE DE VELOCIDAD, el COEFICIENTE DE VELOCIDAD o la VELOCIDAD ESPECIFICA; pero la primera expresión es la denominación común. La unidad de la constante de velocidad varía con el orden de la reacción.

Suponer, por ejemplo, que la reacción es de primer orden:

$$V = k [A] \quad (9)$$

Si V está en $\text{mol dm}^{-3}\text{s}^{-1}$ (Ms^{-1}) y $[A]$ en mol dm^{-3} (M), la constante de velocidad k estará dado en:

$$k = \frac{V}{[A]} = \frac{\text{mol dm}^{-3}\text{s}^{-1}}{\text{mol dm}^{-3}} = \frac{\text{Ms}^{-1}}{M} = \text{s}^{-1} \quad (10)$$

Para una reacción de segundo orden:

$$V = k [A]^2 \quad \text{ó} \quad V = k[A] [B] \quad (11)$$

Las unidades de k serán:

$$k = \frac{\text{mol dm}^{-3}\text{s}^{-1}}{(\text{mol dm}^{-3})^2} = \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}) \quad (12)$$

Puesto que la velocidad en general depende del reactante o producto con el cual ha sido expresado, la constante de velocidad también reflejará esta dependencia.

1.4. ANÁLISIS DE RESULTADOS CINÉTICOS

La primera tarea en la investigación de la cinética de una reacción química es medir velocidades bajo una variedad de condiciones experimentales y determinar cómo las velocidades son afectadas por las concentraciones de reactantes, por productos de la reacción y por otras sustancias como, por ejemplo, los inhibidores.

Hay dos métodos principales para tratar con tales problemas:

1. Método de integración y
2. Método diferencial

1.4.1. Método de integración

Este método se inicia con una ecuación de velocidad que es aplicable al sistema. Por ejemplo, si la reacción es de primer orden, podemos escribir como:

$$-\frac{dC}{dt} = kC \quad (13)$$

donde C es la concentración del reactante. Por integración, éste puede ser convertido en una ecuación dando C como una función de t. Luego, comparar éste con la variación experimental de C con t. Si hay un buen ajuste, entonces por simples procedimientos gráficos determinar el valor de la constante de velocidad. Fig. 2

$$-\frac{dC}{C} = k \cdot dt \quad \text{ó} \quad \ln C = -kt + \ln B \quad (14)$$

$$C = B e^{-kt} \quad (15)$$

Si el ajuste no es bueno, debemos probar otra ecuación de velocidad y seguir el mismo procedimiento hasta que el ajuste sea satisfactorio. El método es un tanto incierto, pero muy valioso, especialmente cuando no surgen complicaciones.

1.4.2. Método diferencial

El método diferencial emplea la ecuación de velocidad en su forma diferencial no integrada. Valores de dC/dt se obtienen a partir de un ploteo

de C contra t tomando pendientes; y éstos son directamente comparados con la ecuación de velocidad. La principal dificultad con este método es que las pendientes no siempre pueden ser obtenidas en forma exacta, pero a pesar de este inconveniente, el método en general es el de más confianza y, a diferencia del método de integración, no conduce a alguna dificultad particular cuando hay complicación en el comportamiento cinético. Fig. 2a.

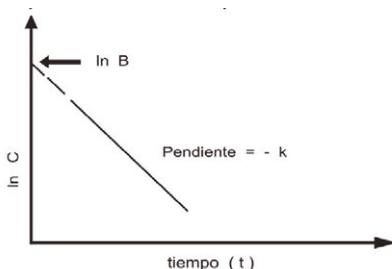


Fig. 2. Determinación de la constante de velocidad de reacción (ln C Vs tiempo).

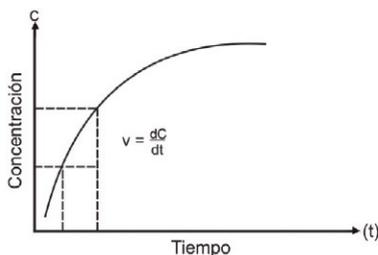


Fig. 2a. Método diferencial para determinar el rango de reacción.

Estos dos métodos ahora serán considerados o discutidos con mayor detalle.

1.5. MÉTODO DE INTEGRACIÓN

1.5.1. Cinética de primer orden

Una reacción de primer orden puede representarse esquemáticamente como:



Suponer que al comienzo de la reacción ($t=0$) la concentración de A es a_0 y de X es cero. Si después de un tiempo t la concentración de X es x, y de A es $a_0 - x$, la velocidad de formación de X es dx/dt , de modo que la reacción de primer orden será:

$$\frac{dx}{dt} = k (a_0 - x) \quad (17)$$

la separación de las variables conduce a

$$\frac{dx}{a_0 - x} = k \cdot dt \quad (18)$$

y la integración da:

$$-\ln(a_0 - x) = kt + k' \quad (19)$$

donde k' es la constante de integración. Esta constante puede ser evaluada usando la condición límite que $x = 0$, cuando $t = 0$; por consiguiente:

$$-\ln(a_0 - x) = kt \quad (20)$$

y reemplazando la ecuación (20) en la (19) se tiene

$$\ln \frac{a_0}{a_0 - x} = kt \quad (21)$$

esta ecuación puede también escribirse como

$$x = a_0 (1 - e^{-kt}) \quad (22)$$

y como

$$a_0 - x = a_0 e^{-kt} \quad (23)$$

Esta última ecuación muestra que la concentración del reactante, $a_0 - x$, disminuye exponencialmente con el tiempo de un valor inicial de a_0 a un valor final de cero.

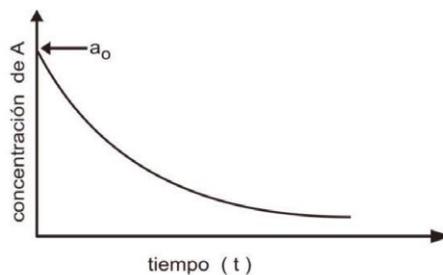


Fig. 3. Concentración de reactante Vs tiempo.

Un procedimiento para probar la aplicabilidad de las ecuaciones (21) a (23) a una reacción química sería hacer determinaciones de x a varios tiempos durante el curso de la reacción. Para cada tiempo un valor de k se podría luego calcular usando la ecuación 21, y si k fuera en realidad constante durante el curso de la reacción, la conclusión sería que la reacción es de primer orden. Si los valores de k encontrados no coincidieran, la reacción no es de primer orden y entonces otras ecuaciones tienen que ser probadas. Alternativamente, la ecuación de primer orden y la constante pueden ser probadas y evaluadas usando un procedimiento gráfico. Así, un ploteo de la ecuación (21):

$$\ln \frac{a_0}{a_0 - x} \quad \text{contra } t$$

dará una línea recta si es de primer orden, éste se muestra en la Fig. 4B.

La constante de velocidad es la pendiente. Del mismo modo, podemos plotear $\ln (a_0-x)$ Vs t como se muestra en la Fig. 4A y también podemos plotear el logaritmo común. En cualquier caso, las pendientes serán $k/2.303$ ó $-k/2.303$ respectivamente.

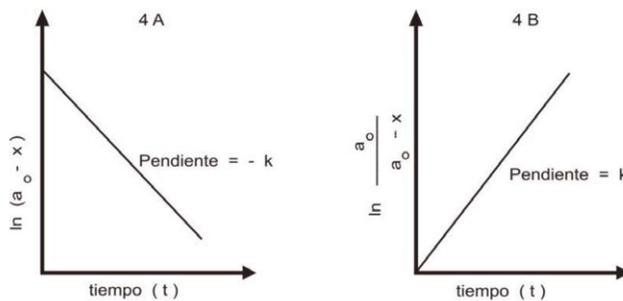


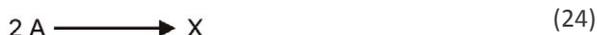
Fig. 4. Método de integración: análisis de resultados para una reacción de primer orden.

1.5.2. Cinética de segundo orden

La cinética de segundo orden puede ser tratado de una manera similar como las de primer orden. Hay dos posibilidades para las reacciones de segundo orden:

- A) La velocidad puede ser proporcional al producto de dos concentraciones iguales, o
- B) Al producto de dos concentraciones diferentes.

El primer caso debe ocurrir cuando interviene un solo reactante. En tal caso, la situación puede representarse como:



Puede también encontrarse en reacciones entre dos sustancias diferentes:



con tal de que sus concentraciones iniciales sean las mismas, en tales situaciones, la velocidad se puede expresar como:

$$\frac{dx}{dt} = k (a_0 - x)^2 \quad (26)$$

donde x es la cantidad de A que ha reaccionado en una unidad de volumen a tiempo t, y a_0 es la cantidad inicial de A.

La separación de las variables conduce a:

$$\frac{dx}{(a_0 - x)^2} = k \cdot dt \quad (27)$$

integrando se tiene:

$$\frac{1}{a_0 - x} = kt + k' \quad (28)$$

donde k' es la constante de integración. La condición límite es que $x = 0$, cuando $t = 0$, de manera que:

$$k' = \frac{1}{a_0} \quad (29)$$

por consiguiente, reemplazando k' en la ecuación (28) y reordenando:

$$\frac{x}{a_0 (a_0 - x)} = kt \quad (30)$$

Los métodos gráficos nuevamente se pueden emplear para probar la ecuación 30 y obtener la constante de velocidad k. Un procedimiento simple es plotear:

$$x/a_0 (a_0 - x) \text{ Vs } t$$

Si se cumple la ecuación (30) los puntos caerán sobre una línea recta que pasa a través del origen, según se muestra en la Fig. 5A, y la pendiente será k . Alternativamente, un ploteo de:

$$x/(a_0 - x) \text{ Vs } t$$

Dará una línea recta, y en tal caso la pendiente será $a_0 k$, según se muestra en la Fig. 5B.

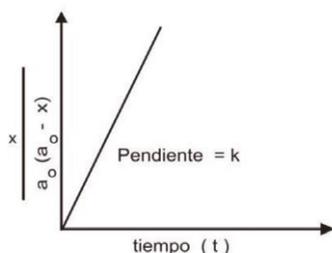


Fig. 5A. Método de integración: análisis de resultados para una reacción de 2do. orden

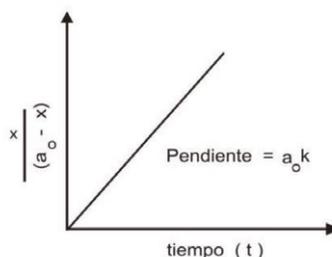


Fig. 5B. Método de Integración de resultados para una reacción de segundo orden.

Si la velocidad es proporcional a las concentraciones de dos diferentes reactantes, y estas concentraciones no son inicialmente las mismas, la integración procede distintamente. Suponer que las concentraciones iniciales de A y B son a_0 y b_0 y una cantidad x de cada uno ha reaccionado. La velocidad de desaparición de cada uno de los dos reactantes será luego:

$$\frac{dx}{dt} = k(a_0 - x)(b_0 - x) \quad (31)$$

el resultado de la integración, con la condición límite $t = 0$ y $x = 0$, será

$$\frac{1}{a_0 - b_0} \ln \frac{b_0(a_0 - x)}{a_0(b_0 - x)} = kt \quad (32)$$

La ecuación (32) puede ser probada por ploteo del lado izquierdo de la ecuación contra t ; y la pendiente de la línea recta (si es obtenida) será k .

Las reacciones de primer y segundo orden son las más comunes. Reacciones de otros órdenes pueden ser tratadas de una manera similar. Ver la Tabla 2.

La principal desventaja del método de integración es que las expresiones integradas, que dan la variación de x con t , son frecuentemente similares para diferentes tipos de reacciones. El curso de una reacción simple de

segundo orden, por ejemplo, es muy similar a la de una reacción de primer orden inhibida por productos. En ello, existe el peligro de confusión a no ser que los experimentos sean hechos muy exactamente. La inhibición por subproductos puede probarse directamente por medición de la velocidad después de la introducción deliberada de los productos de reacción.

1.6. VIDA MEDIA DE UNA REACCIÓN

La vida media o periodo medio de una reacción es el tiempo que toma para que la mitad de una sustancia reactante desaparezca. El valor de vida media τ para un orden dado está relacionado a la ecuación de la velocidad, para lo cual se coloca x igual a τ y $a_0/2$ igual a x .

Así, para una reacción de primer orden la vida media está dada por:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a_0}{a_0 - (a_0/2)} \quad (33)$$

luego:

$$\tau = \frac{1}{k} \ln 2 \quad (34)$$

En este caso, la vida media es independiente de la concentración inicial. Para una reacción de segundo orden la relación es:

$$\tau = \frac{1}{a_0 k} \quad (35)$$

y en este caso, la vida media es inversamente proporcional a la concentración inicial. En el caso general de una reacción de orden "n", la vida media es inversamente proporcional a a_0^{n-1} según se muestra en la Tabla 2.

$$\tau = \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)a_0^{n-1}} \quad (36)$$

Estas relaciones son válidas solamente si las concentraciones iniciales de los reactantes son iguales.

El orden de la reacción puede ser obtenido por determinación de las vidas medias a dos concentraciones iniciales diferentes: a_1 y a_2 . Las vidas medias están relacionadas por:

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \left(\frac{a_2}{a_1}\right)^{n-1} \quad (37)$$

y así

$$n = 1 + \frac{\log(\tau_1 / \tau_2)}{\log(a_2 / a_1)} \quad (38)$$

De este modo “n” se puede calcular fácilmente. Este método puede dar resultados engañosos si la reacción no es de orden simple o si hay complicaciones tales como inhibiciones por productos.

Desde que las vidas medias de todas las reacciones tienen las mismas unidades, ellos proveen una forma útil de comparar o confrontar las velocidades de reacciones de diferentes órdenes.

Las constantes de velocidad, según fueron mostrados, tienen diferentes unidades para diferentes órdenes de reacciones. Así, si dos reacciones tienen diferentes órdenes nosotros no podemos inmediatamente deducir sus velocidades relativas a partir de sus constantes de velocidad.

MÉTODO DIFERENCIAL

El método diferencial fue sugerido por el físico químico Holandés Jacobus H. Van't Hoff en 1884. El procedimiento consiste en determinar las velocidades directamente por medición de las tangentes a la curva experimental tiempo – concentración, y luego reemplazar éstas en las ecuaciones en sus formas diferenciales.

La teoría del método es como sigue. La velocidad instantánea de una reacción de orden “n”, incluyendo solamente una sustancia reactante, es proporcional a la potencia “n” de su concentración:

$$V = -\frac{da}{dt} = ka^n \quad (39)$$

TABLA - 2
ECUACIONES DE VELOCIDAD Y VIDA MEDIA

ORDEN	FORMA DIFERENCIAL DE ECUACIONES DE VELOCIDAD	FORMA INTEGRADA	UNIDADES DE LA CONSTANTE DE VELOCIDAD	VIDA MEDIA
0	$\frac{dx}{dt} = k$	$k = \frac{x}{t}$	M s ⁻¹	$\frac{a_0}{2k}$
1	$\frac{dx}{dt} = k(a_0 - x)$	$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a_0}{a_0 - x}$	s ⁻¹	$\frac{\ln 2}{k}$
2	$\frac{dx}{dt} = k(a_0 - x)^2$	$k = \frac{1}{t} \frac{x}{a_0(a_0 - x)}$	M ⁻¹ s ⁻¹	$\frac{1}{ka_0}$
PARA REACTANTES A CONCENTRACIONES DIFERENTES:				
2	$\frac{dx}{dt} = k(a_0 - x)(b_0 - x)$	$k = \frac{1}{t(a_0 - b_0)} \ln \frac{b_0(a_0 - x)}{a_0(b_0 - x)}$	M ⁻¹ s ⁻¹	-----
FORMA GENERALIZADA:				
n	$\frac{dx}{dt} = k(a_0 - x)^n$	$k = \frac{1}{t(n-1)} \left[\frac{1}{(a_0 - x)^{n-1}} - \frac{1}{a_0^{n-1}} \right]$	M ¹⁻ⁿ s ⁻¹	$\frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)a_0^{n-1}}$

tomando logaritmos de ambos lados:

$$\text{Log } V = \text{log } k + n \text{ log } a \quad (40)$$

un ploteo de $\log V$ Vs $\log a$, dará una línea recta si la reacción es de orden simple (pendiente = n).

Hay 2 formas diferentes en la que este procedimiento puede ser aplicado. UN MÉTODO es llevar a cabo una corrida simple, es decir, dejar que proceda la reacción y determinar "a" a varios tiempos.

Las tangentes pueden ser trazadas a concentraciones diferentes, según se muestra esquemáticamente en la Fig. 6, y así las pendientes da/dt determinadas.

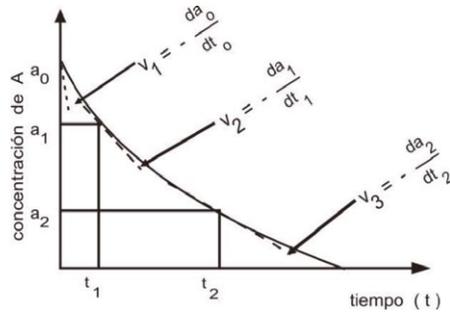


Fig. 6. Ploteo esquemático de la concentración Vs tiempo, ilustrando el uso del método diferencial, las tangentes están trazadas a concentración inicial a_0 y a las concentraciones a_1 y a_2 .

Un ploteo de $\ln V$ o $\log V$ contra $\ln a$ ó $\log a$ puede luego ser efectuado, según se muestra en la Fig. 7.

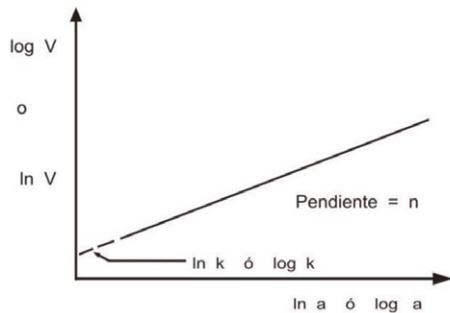


Fig. 7. Ploteo de logaritmo de V Vs log de a, la pendiente es de orden n .

Cuando se emplea este procedimiento puede surgir interferencia de los productos de reacción.

En el SEGUNDO MÉTODO, las pendientes son medidas solamente al inicio de la reacción, y la reacción es corrida a varias concentraciones iniciales. Este tipo de procedimiento está representado esquemáticamente en la Fig. 8.

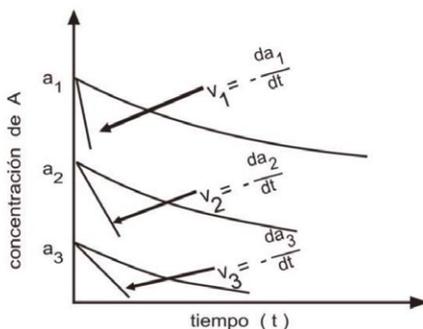


Fig. 8. Ploteo de concentración Vs tiempo, para 3 concentraciones iniciales. El método diferencial puede ser aplicado a las pendientes iniciales = velocidades.

El orden determinado por ploteo de $\log V_i$ inicial Vs $\log a_i$, se muestra en la Fig. 9.

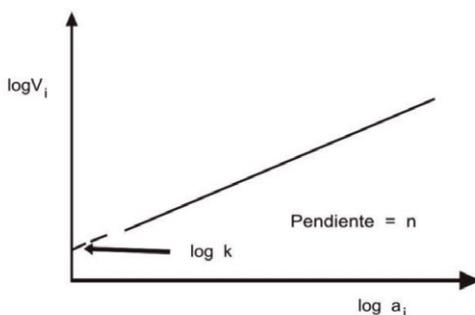


Fig. 9. Determinación de la constante de velocidad de reacción, k , y el orden de reacción, n .

El orden n , de la reacción, es conocido como el ORDEN CON RESPECTO A LA CONCENTRACIÓN DEL REACTANTE a , debido a que en este caso se varía la concentración. Este orden ha sido llamado la ORDEN VERDADERA, puesto que está relacionado solamente con las sustancias reactantes y no con los productos de reacción, los cuales no tienen efecto sobre las velocidades iniciales.

El método diferencial es un método muy valioso y particularmente útil para reacciones con enzimas, en las cuales los productos frecuentemente interfieren y hacen al método de integración un procedimiento no confiable. En el estudio de sistemas con enzimas,

frecuentemente, es conveniente causar la reacción para que ocurra lo suficientemente lenta (por reducción de la concentración de enzimas por ejemplo) a fin de que un número de mediciones puedan ser efectuadas en los estados iniciales de la reacción.

Una desventaja del método diferencial es que no siempre se obtienen fácilmente valores exactos de las pendientes de las curvas de velocidad.

1.7. MÉTODO DE AISLAMIENTO

El método de aislamiento es una forma especial de aplicación de cualquiera de los métodos descritos y es útil cuando varios reactantes son incluidos. Si todos los reactantes excepto uno están presentes en exceso, el orden aparente de la reacción es el orden con respecto al reactante aislado; puesto que las concentraciones de aquellos en exceso no cambiarán apreciablemente durante el curso de la reacción. Este método es a veces útil en sistemas de enzimas donde hay dos substratos.

1.8. REACCIONES QUE NO TIENEN ORDEN SIMPLE

Hay muchas reacciones que no admiten la asignación de un orden. Éste frecuentemente es propio de reacciones con enzimas, muchas de las cuales obedecen las ecuaciones de Michaelis – Menten o Monódica. Aunque tales reacciones pueden ser tratadas por el método de integración, este procedimiento es, rara vez completamente satisfactorio, debido a la dificultad para distinguir entre varias posibilidades. En tales casos el mejor método es, generalmente, el método diferencial, en el cual las velocidades (pendientes) son medidas con precisión en las etapas iniciales de la reacción. Asimismo, son llevadas a cabo en una serie de concentraciones iniciales. En esta forma un ploteo de velocidad Vs. concentración puede ser desarrollado como se muestra en la Fig. 10.

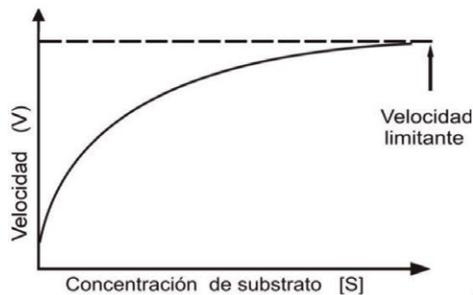


Fig. 10. Influencia de la concentración de sustrato sobre la velocidad de reacción.

La dependencia de la velocidad sobre la concentración se puede entonces determinar por varios métodos.

PROBLEMAS.

- 1.a) La constante de velocidad de una reacción de primer orden es $2.5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ y la concentración inicial es 0.1 mol dm^{-3} . ¿Cuál es la velocidad inicial en $\text{mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ y en $\text{mol cm}^{-3} \text{ min}^{-1}$?
- b) La velocidad inicial de una reacción de segundo orden es $5.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ y las concentraciones iniciales de las dos sustancias reactantes son 0.2 mol dm^{-3} . ¿Cuál es la constante de velocidad en $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y en $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$?

SOLUCIÓN.

a) $V = k [A]$

$$\begin{aligned} &= 2.5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1} \times 0.1 \text{ mol dm}^{-3} \\ &= 2.5 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1} \\ &= 2.5 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1} \times 10^{-3} \frac{\text{dm}^3}{\text{cm}^3} \\ &= 2.5 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1} \\ &= 2.5 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1} \times 60 \text{ s min}^{-1} \\ &= 2.5 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-3} \text{ min}^{-1} \end{aligned}$$

b) $V = k [A]^2$

$$\begin{aligned} k &= \frac{V}{[A]^2} = \frac{5.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}}{0.2 \times 0.2 \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}} \\ &= 1.25 \times 10^{-5} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1} \\ &= 1.25 \times 10^{-5} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1} \times 1000 \frac{\text{cm}^3}{\text{dm}^3} \\ &= 1.25 \times 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

2. La ecuación estequiométrica para la oxidación de iones bromo por el peróxido de hidrógeno en solución ácida es:



Puesto que la reacción no ocurre en una etapa, la ecuación de velocidad no corresponde a esta ecuación estequiométrica; pero es:

$$V = k[\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^+][\text{Br}^-]$$

- a) Si la concentración de H_2O_2 se incrementa por un factor de 3 ¿Por qué factor será incrementada la velocidad de desaparición de iones Br^- ?
- b) Si bajo ciertas condiciones, la velocidad de desaparición de iones Br^- es $7.2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$.
- c) ¿Cuál es la velocidad de aparición del Br^- ?
- d) Si la adición de agua al volumen total de la mezcla de reacción fuera duplicado, ¿Cuál sería el efecto sobre la velocidad de desaparición del Br^- ? y ¿Cuál sería el efecto sobre la constante de velocidad?

RESPUESTAS:

- a) 3
- b) Ambas velocidades son $3.6 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$
- c) No afecta
- d) La velocidad de desaparición del Bromo disminuye por un factor de 8; no afecta sobre k.

1.9. MOLECULARIDAD Y ORDEN

Una vez que una reacción ha sido identificada como una reacción elemental surge una pregunta importante: ¿Cuántas moléculas entran en reacción?

(REACCIÓN ELEMENTAL: Una reacción que ocurre en una etapa simple).

Este número está referido a la molecularidad de la reacción.

Con ciertas excepciones, nosotros podemos legítimamente asumir que el orden de una reacción elemental indica el número de moléculas que entran en reacción; es decir, que el orden y la molecularidad son los mismos. Por ejemplo, si una reacción elemental es de primer orden con respecto al reactante "A" y de primer orden con respecto a la otra sustancia "B", la conclusión sería que la reacción es biomolecular, una molécula de A y una molécula de B entran en reacción.

Dificultades

Sin embargo, a veces este procedimiento puede conducir a conclusiones incorrectas. Suponer, por ejemplo, que un reactante está presente en gran exceso de manera que su concentración no cambia apreciablemente según la reacción procede. Además, por ejemplo, si es el solvente su concentración puede ser el mismo en diferentes situaciones cinéticas. Si este es así, la investigación cinética no revelará alguna dependencia de la velocidad sobre la concentración de esta sustancia, por consiguiente, sería considerado como que no entra en la reacción. Esta situación, frecuentemente, se presenta en reacciones de hidrólisis y en reacciones acuosas. Una molécula de agua puede sufrir reacción con una molécula de un soluto, a no ser que se empleen procedimientos especiales. Los resultados cinéticos no revelarán la participación del solvente; sin embargo, su participación será indicada si aparece en la ecuación estequiométrica.

Otro caso, en el cual el estudio de la cinética no puede revelar que una sustancia entra en reacción es cuando se incluye un catalizador. Un catalizador por definición es una sustancia que influye en la velocidad de reacción sin que éste sea consumido, y puede ser considerado como una sustancia que a la vez es un reactante y un producto de reacción. La concentración de un catalizador permanece constante durante la reacción y el análisis cinético, y una simple corrida no revelará la participación del catalizador en la reacción. Sin embargo, el hecho de que entre en reacción puede ser mostrado midiendo la velocidad de una variedad de concentraciones de catalizadores. Generalmente se encuentra una dependencia lineal. Fig. 11.



Fig. 11. Influencia de la concentración del catalizador sobre la velocidad de reacción.

La decisión acerca de la molecularidad de una reacción elemental debe incluir no solamente un estudio cuidadoso de la cinética en la cual tantos factores como sea posible son variados, sino también una consideración de otros aspectos de la reacción, incluyendo la naturaleza de los productos.

1.10. LEY DE ARRHENIUS

Una de las relaciones más importantes en cinética química, y aquella que provee mayor información acerca de los mecanismos es la ecuación que relaciona la constante de velocidad de una reacción con la temperatura. Hace muchos años fue descubierto empíricamente que la constante de velocidad, k , está relacionada a la temperatura absoluta por la ecuación:

$$k = A e^{-B/T} \quad (41)$$

donde A y B son constantes. Esta relación fue expresada por Jacobus Hendricus Van't Hoff y Svante A. Arrhenius en la siguiente forma:

$$k = A e^{-E/RT} \quad (42)$$

donde R es la constante de gas ($1.987 \text{ Cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) y (E) es la energía de activación. La ecuación fue dada por Van't Hoff en 1887, quien argumentó acerca de las bases de la variación de la constante de equilibrio con la temperatura y señaló que una relación similar se tendría para la constante de reacción.

Los argumentos de Van't Hoff en forma breve se dan a continuación.

La variación de la constante de equilibrio obedece la Ley:

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (43)$$

donde K es la constante de equilibrio expresado en términos de concentraciones, y ΔH° es el cambio de entalpía estándar en la reacción:



La constante de equilibrio K es igual al ratio de las constantes de velocidad k_1 y k_{-1} .

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (45)$$

La ecuación (43) puede por consiguiente escribirse como:

$$\frac{d \ln k_1}{dt} = \frac{d \ln k_{-1}}{dt} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (46)$$

y éste, luego se puede separar en 2 ecuaciones

$$\frac{d \ln k_1}{dt} = \text{Const} + \frac{E_1}{RT^2} \quad (47)$$

y

$$\frac{d \ln k_{-1}}{dt} = \text{Const} + \frac{E_{-1}}{RT^2} \quad (48)$$

donde:

$$E_1 - E_{-1} = \Delta H \quad (49)$$

Experimentalmente se encontró que las constantes que aparecen en las ecuaciones 46 y 47 se pueden igualar a cero, y la integración de las ecuaciones 46 y 47 luego dará:

$$k_1 = A_1 e^{-E_1/RT} \quad (50)$$

$$k_{-1} = A_{-1} e^{-E_{-1}/RT} \quad (51)$$

las cantidades A_1 y A_{-1} que aparecen en estas ecuaciones se conocen, generalmente, como los FACTORES DE FRECUENCIA y E_1 y E_{-1} son conocidos como las ENERGÍAS DE ACTIVACIÓN.

La aproximación de Arrhenius fue un poco diferente de la Ley de Van 't Hoff. El señaló que para reacciones químicas ordinarias la mayoría de colisiones entre las moléculas reactantes son inefectivas siendo la energía insuficiente. En una fracción pequeña de las colisiones, sin embargo, la energía es en gran parte suficiente para permitir que las reacciones ocurran. Según el PRINCIPIO DE BOLTZMAN, la fracción de colisiones en la cual la energía está en exceso de un valor particular de E es:

$$e^{-E/RT}$$

La constante de velocidad debería ser proporcional a esta fracción.

Para probar la ecuación de Arrhenius en primer lugar hallamos los logaritmos de ambos lados de la ecuación (42).

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (52)$$

luego, si a la Ley de Arrhenius se le aplica un ploteo de $\ln k$ Vs $1/T$ tendremos una línea recta y la pendiente será $-E/R$. Alternativamente, podemos tomar logaritmos comunes:

$$\text{Log}_{10} k = \text{log}_{10} A - \frac{E}{2.303 RT} \quad (53)$$

y la pendiente del ploteo de $\text{log}_{10} k$ Vs $1/T$ será:

$$\text{Pendiente} = -\frac{E}{2.303 RT} \quad \text{ó} \quad -\frac{E \text{ Cal}}{4.57}$$

un ejemplo de un ploteo Arrhenius se muestra en la Fig. 12.

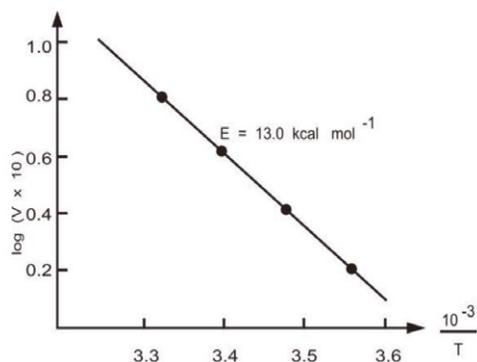


Fig. 12. Ploteo Arrhenius para la hidrólisis catalizada de adenosine triphosphate (ATP). Bajo las condiciones del experimento la velocidad (V), es proporcional a la constante de velocidad k ; podemos por consiguientes plotear $\log V$, en lugar de $\log k$ contra $1/T$.

luego de la ecuación (42) se deduce que el factor de frecuencia tiene las mismas unidades que la constante de velocidad. Ejemplo s^{-1} para una reacción de primer orden, $dm^3 mol^{-1} s^{-1}$ para una reacción de segundo orden. La energía de activación generalmente se expresa como:

$$\Delta_{Ea} \text{ (cal mol}^{-1}\text{)} \quad \text{ó} \quad k \text{ cal mol}^{-1}$$

El sistema internacional recomienda usar: Joule mol^{-1} ($Jmol^{-1}$).

La ley de Arrhenius tiene una aplicabilidad amplia sorprendente. Está regido no solo por las constantes de velocidad de reacciones elementales sino, también, por las velocidades de procesos mucho más complejos.

EJEMPLO 1

Una reacción de segundo orden tiene una constante de velocidad de $k = 5.7 \times 10^{-5} Ms^{-1}$ a $25^\circ C$, y de $k = 1.64 \times 10^{-4} Ms^{-1}$ a $40^\circ C$. Calcular la energía de activación y el factor de frecuencia. Aplicar la ley de Arrhenius.

SOLUCIÓN:

Para resolver este tipo de problemas es conveniente pero no necesario bosquejar un ploteo Arrhenius. Éste se muestra en la Fig. 13.

La pendiente de esta línea es:

$$\frac{-4.244 - (3.785)}{(3.356 - 3.195) \times 10^{-3}} = -2.85 \times 10^3$$

la energía de activación, E, en calorías es la pendiente multiplicada por -4.57.

$$E = -4.57 \times -2.85 \times 10^3 = 13.02 \text{ Kcal mol}^{-1}$$

El factor de frecuencia "A" se puede obtener de la ecuación 53.

$$-4.244 = \log A - \frac{13020}{4.57 \times 298} = \log A - 9.560$$

luego:

$$\log A = 5.316$$

$$A = 2.07 \times 10^5 \text{ Ms}^{-1}$$

Las unidades de A son las mismas que las de la constante de velocidad.

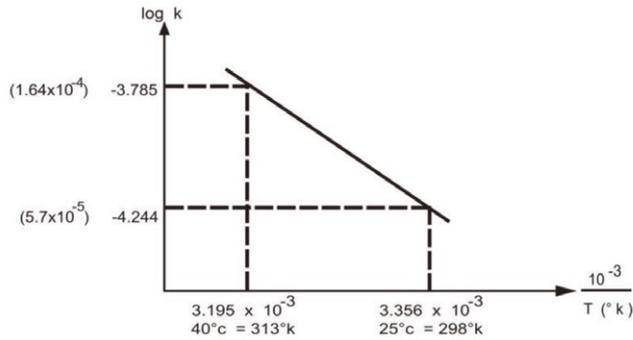


Fig. 13. Ploteo esquemático de Arrhenius

EJEMPLO 2:

Se encontró que la constante de velocidad para una reacción a 30°C es exactamente dos veces del valor a 20°C. Calcular la energía de activación.

SOLUCIÓN:

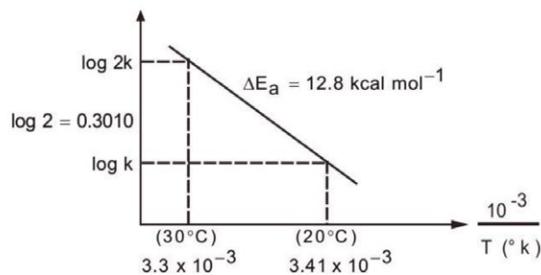


Fig. 14. Determinación de la energía de activación.

$$\text{Pendiente} = -\frac{0.31}{1.1 \times 10^{-4}} = \frac{\Delta E_a}{2.303 \times 1.987}$$

$$-2.82 \times 10^3 = \frac{\Delta E_a}{4.57}$$

$$\Delta E_a = 2.82 \times 4.57 = 12.8 \text{ k cal mol}^{-1}$$

EJEMPLO 3:

Se encontró que la constante de velocidad para una reacción a 230°C es, exactamente, dos veces del valor a 220°C. Calcular la energía de activación.

SOLUCIÓN:

$$\text{Pendiente} = -\frac{0.31}{4.0 \times 10^{-5}} = \frac{\Delta E_a}{2.303 \times 1.987}$$

$$\Delta E_a = 7.75 \times 4.57 = 35.4 \text{ k cal mol}^{-1}$$

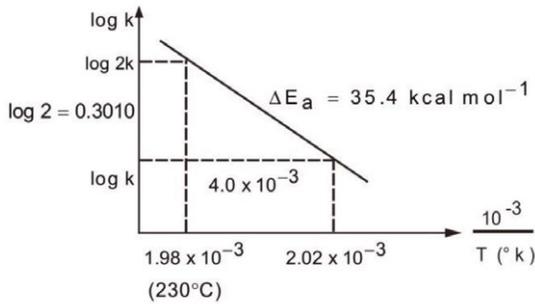


Fig. 15. Determinación de la energía de activación.

1.11. ENERGÍA DE ACTIVACIÓN

La energía de activación E_a fue enfocada de manera un tanto diferente en la tesis de Van't Hoff y Arrhenius. El interés de Van't Hoff estuvo centrado, principalmente, en la termodinámica y, puso énfasis en los niveles de energía de los reactantes y productos, y en las especies que ocurren durante el curso de las reacciones. La Fig. 16 muestra un diagrama de energía – potencial para la reacción.



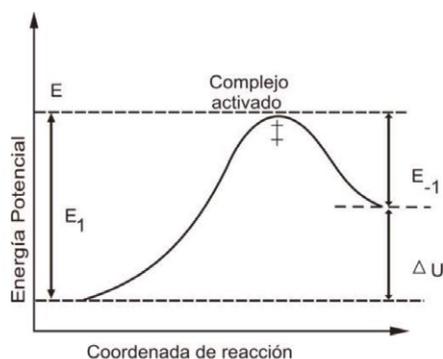


Fig. 16. Diagrama energía – potencial.

La energía interna para los productos X + Y es mayor que aquella para los reactivos A + B por una cantidad de ΔU . En general, no hay mucha diferencia entre cambios de energía y entalpía, de manera que Δ_H también será positivo, es decir, la reacción será endotérmica.

Durante el curso de la reacción entre una molécula de A y una molécula de B, la energía potencial, muy a menudo, pasa a través de un máximo según se muestra en la Fig. 16. La altura de este máximo juega un rol muy importante en las teorías de las velocidades de reacciones. A la especie molecular que tiene la energía máxima la llamaremos el COMPLEJO ACTIVADO o el ESTADO DE TRANSICIÓN y, usualmente, se le denota por el símbolo ‡. La energía E_1 de este complejo con respecto a A + B, es la energía de activación para la reacción en la dirección de izquierda a derecha. La energía E_{-1} del complejo activado con respecto a X + Y es la energía de activación para la reacción inversa. Podemos ver en la Fig. 16 que:

$$E_1 - E_{-1} = \Delta U \quad (\text{Energía interna}) \quad (55)$$

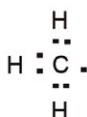
Esta ecuación es muy útil. Algunas veces podemos medir: E_1 y E_{-1} y luego tener un valor para ΔU a partir del cual Δ_H se puede obtener fácilmente haciendo una pequeña corrección según la siguiente ecuación:

$$\Delta_H = \Delta_U + \Delta_{(PV)} = (U_2 - U_1) + P_2 V_2 - P_1 V_1 \quad (56)$$

donde $\Delta_H = H_2 - H_1$ y $\Delta_U = U_2 - U_1$ y difieren solamente por la diferencia en los productos PV del estado final e inicial. Para reacciones químicas a presión constante en las cuales intervienen sólo líquidos y sólidos, hay un cambio pequeño de volumen. Por lo tanto, pequeños cambios de PV durante el proceso Δ_H y Δ_U generalmente son iguales.

El concepto de barrera de energía para una reacción es muy útil e importante. Se deduce que para una reacción endotérmica la energía de activación debe ser al menos igual a la endotermicidad. Por ejemplo, E_1 debe ser al menos igual a ΔU puesto que E_{-1} no puede ser negativo. La discusión de Arrhenius de la energía de activación está relacionada a este concepto, y para que la reacción entre A y B ocurra, las moléculas deben colisionar al menos con la energía de E_1 a fin de superar la barrera.

¿Por qué, generalmente, hay una barrera de energía para la reacción?, ¿Por qué la curva en la Fig. 16 no aumenta fácilmente de un nivel al otro, sin pasar a través de un máximo?. Un indicio importante es suministrado por el hecho de que ciertos tipos especiales de reacciones ocurren con energía de activación cero. Hay reacciones en las cuales, simplemente, hay un par de electrones sin el rompimiento de algún enlace químico. Un radical metil libre, por ejemplo, tiene un electrón libre siendo su estructura Lewis:



Cuando los radicales metil se combinan para formar etano:



Ellos lo hacen con la energía de activación cero, de manera que el diagrama de energía es como se muestra en la Fig. 17. La energía de activación para la reacción inversa, o sea para la disociación del C_2H_6 , es obviamente igual a la energía de disociación del enlace.

Una energía de activación cero, sin embargo, parece que solamente ocurre en reacciones donde no hay rompimiento de un enlace químico. En unas cuantas reacciones, tales como ciertos procesos que incluyen los citocromos, hay simplemente la transferencia de un electrón de una molécula a otra y, tales reacciones, son rápidas con una energía de activación pequeña o cero.

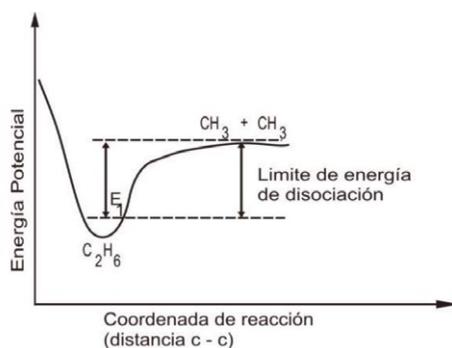


Fig. 17. Ilustración de la disociación para una reacción de orden cero.

El cálculo de la energía de activación de una reacción química es dificultoso. Un avance muy importante fue realizado en 1922 por el Físico químico Americano Henry Eyring y el Físico químico Británico Húngaro Michael Polanyi (1891-1976). Ellos contribuyeron a desarrollar el método de superficies ENERGÍA – POTENCIAL, el cual es como mapa del sistema de reacción. La Fig. 18 muestra un diagrama de este tipo.

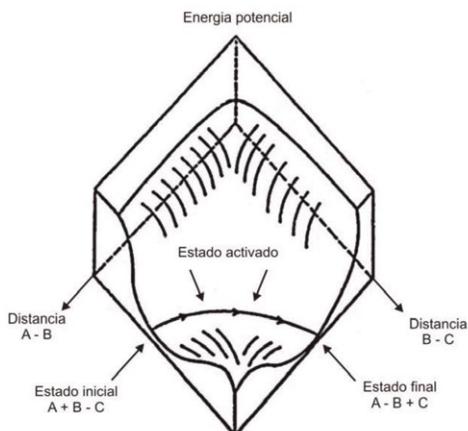


Fig. 18. Esquema de superficie energía – potencial para una reacción:



Cualquier punto de la superficie representa la energía potencial para distancias particulares A – B y B – C.

1.12. FACTOR DE FRECUENCIA

Los cálculos del factor de frecuencia “A” son también materia de alguna dificultad aunque, en algunos casos, cálculos estimados dignos de confianza pueden ser efectuados. Según la Ley de Arrhenius, la velocidad de reacción (V) es la velocidad con la cual ocurren las colisiones entre las moléculas reactantes (A), multiplicado por el factor de Boltzman:

$$e^{-\Delta E_a/RT}$$

El primer intento para llevar a cabo esto se basó en la asunción de que las moléculas reactantes son esferas duras a las cuales se les puede luego aplicar la teoría cinética de los gases simples. Este trabajo se cumple para unas cuantas reacciones de gas; pero, desafortunadamente, es insatisfactorio para muchas otras reacciones incluyendo casi todas las reacciones en solución. Para el caso de dos moléculas que

sufren reacción química, ellas no solamente deben colisionar con suficiente energía mutua, sino que deben estar juntas con una orientación tal respecto una de la otra para que los enlaces requeridos puedan ser rotos o formados. Es mucho más simple considerar las moléculas como esferas duras. Otras complicaciones surgen para reacciones en solución, particularmente, cuando iones o dipolos son incluidos. En tales casos, la reacción puede incluir cambios en el potencial eléctrico y éstos tendrán efectos importantes sobre las moléculas del solvente circundante.

Complicaciones de estas clases son muy frecuentes para ser tratadas por una simple modificación de la teoría de colisiones de la esfera dura. Sin embargo, una alternativa de tratamiento es necesaria. Una teoría semejante fue desarrollada en 1935 por Henry Eyring y está referido como la TEORÍA DEL COMPLEJO ACTIVADO o como la TEORÍA DEL ESTADO DE TRANSICIÓN. Ésta pone atención en el complejo activado y está mucho más relacionada con el nivel de energía de Gibbs del complejo activado con referencia a los reactantes. La Fig. 19 muestra un diagrama de energía de Gibbs y vemos que la barrera de energía de Gibbs para la reacción de izquierda a derecha es ΔG^\ddagger . Este diagrama es análogo al diagrama de energía potencial mostrado en la Fig. 16. Así, tenemos la relación:

$$AG_1^\ddagger - AG_{-1}^\ddagger = AG^\circ \quad (58)$$

Este se asemeja con la ecuación (55).

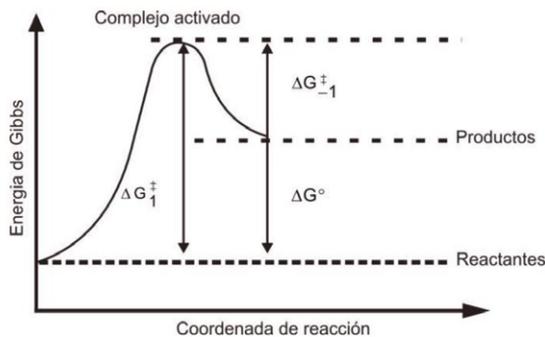


Fig. 19. Diagrama de energía de Gibbs

De acuerdo a la formulación Eyring, la constante de velocidad para una reacción incluye el factor:

$$\frac{kT}{h}$$

donde k es la constante de Boltzman, T es la temperatura absoluta y h es la constante de Planck. A 25°C este factor tiene la magnitud:

$$\frac{(1.381 \times 10^{23} \text{ JK}^{-1}) (298 \text{ K})}{6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}} = 6.21 \times 10^{12} \text{ s}^{-1} \quad (59)$$

Notar que la unidad está dada en s^{-1} y que la magnitud aproximadamente 10^{13} s^{-1} es comparable a la frecuencia o una vibración molecular. La teoría Eyring conduce al resultado que la constante de velocidad, k , de una reacción es igual a esta frecuencia kT/h multiplicado por la constante de equilibrio entre los complejos evaluados y los reactantes:

$$k = \frac{kT}{h} K^\ddagger \quad (60)$$

De acuerdo a la ecuación termodinámica:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (61)$$

El cambio de energía estándar de Gibbs, ΔG^\ddagger , para la formación de los complejos activados a partir de los reactantes está relacionado a esta constante de equilibrio por:

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger \quad (62)$$

$$\text{ó } K^\ddagger = e^{-\Delta G^\ddagger/RT} \quad (63)$$

La ecuación (60) por consiguiente puede tomar una forma muy conveniente.

$$k = \frac{kT}{h} e^{-\Delta G^\ddagger/RT} \quad (64)$$

Se deduce que si nosotros tenemos una constante de velocidad a una temperatura dada podemos usar la ecuación (64) para calcular la cantidad ΔG^\ddagger a esta temperatura. Esta es conocida como la ENERGÍA DE ACTIVACIÓN DE GIBBS (antes como la energía libre de activación).

La energía de activación de Gibbs ΔG^\ddagger está relacionada también a los cambios correspondientes de entalpía y entropía estándar por la ecuación similar a:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (65)$$

ΔH^\ddagger es conocido como la ENTALPIA DE ACTIVACIÓN o el CALOR DE ACTIVACIÓN; ΔS^\ddagger como la ENTROPIA DE ACTIVACIÓN. Una combinación de las ecuaciones 60 y 65 conduce a:

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S^\ddagger/R} e^{-\Delta H^\ddagger/RT} \quad (66)$$

La cantidad ΔH^\ddagger difiere levemente de la energía de activación experimental, ΔE_a

La relación entre estas dos cantidades ΔH^\ddagger y ΔE_a está dada por:

$$\Delta E_a = \Delta H^\ddagger + RT \quad (67)$$

La ecuación (66) expresada en términos de la energía de activación tomará la forma:

$$k = \frac{2.7183kT}{h} e^{\Delta S^\ddagger/R} e^{-E/RT} \quad (68)$$

Una comparación de las ecuaciones (68) con la ecuación de Arrhenius (42) muestra que el factor de frecuencia " Δ " está dado por:

$$\Delta = \frac{2.7183kT}{h} e^{\Delta S^\ddagger/R} \quad (69)$$

Por consiguiente, si el factor de frecuencia de una reacción se puede determinar mediante un ploteo Arrhenius, la entropía de activación a una temperatura particular se puede calcular fácilmente. Cuando se trata con reacciones en solución es común citar entropías de activación en lugar de factores de frecuencia.

Si una reacción incluye una pérdida considerable de entropía cuando se forma el complejo activado a partir de los reactantes, (es decir ΔS^\ddagger es negativo), el factor $e^{\Delta S^\ddagger/R}$ será una fracción pequeña y por consiguiente el factor frecuencia también será pequeño.

Un ΔS^\ddagger positivo estará asociado con un factor de frecuencia más grande. Si ΔS^\ddagger es cero el factor de frecuencia es simplemente:

$$\Delta = \frac{2.7183kT}{h} \quad (70)$$

Es de interés notar que la magnitud de este valor se aproxima al dado por la teoría simple de colisiones de la esfera dura.

EJEMPLO:

Una reacción de segundo orden en solución tiene una constante de velocidad de $k=5.7 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 25°C y de $1.64 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 40°C ; calcular la energía de activación de Gibbs a 25°C , la entropía de activación y la entalpía de activación.

SOLUCIÓN:

La energía de activación de Gibbs está relacionada a la constante de velocidad por:

$$k = \frac{k}{h} \frac{T}{h} e^{-\Delta G^\ddagger/RT}$$

En forma logarítmica:

$$\log k = \log \frac{kT}{h} - \frac{\Delta G^\ddagger}{2.303 \times 1.98T} \quad (71)$$

A 25°C el valor de kT/h es $6.21 \times 10^{-12} \text{ s}^{-1}$. Entonces, introduciendo valores en la ecuación (71) se tiene:

$$\begin{aligned} -4.244 &= \log (6.21 \times 10^{-12}) - \frac{\Delta G^\ddagger}{4.57 \times 298} \quad \text{ó} \\ +\Delta G^\ddagger &= (+4.244 + 12.79) 1326 = 23195 \text{ cal mol}^{-1} \\ \Delta G^\ddagger &= 23.2 \text{ k cal mol}^{-1} \end{aligned}$$

La entropía de activación se puede calcular a partir del factor de frecuencia usando la ecuación (69):

$$\Delta = \frac{2.7183}{h} \frac{k}{h} \frac{T}{h} e^{\Delta S^\ddagger/R}$$

En forma logarítmica:

$$\log \Delta = \log 2.7183 + \log \frac{k}{h} \frac{T}{h} - \frac{\Delta S^\ddagger}{2.303 \times 1.987} \quad (72)$$

donde $\log \Delta$ es calculado

$$\begin{aligned} 5.316 &= 0.43 + 12.79 + \frac{\Delta S^\ddagger}{4.57} \\ \Delta S^\ddagger &= -36.1 \text{ cal mol}^{-1} \text{ k}^{-1} \end{aligned}$$

De la ecuación (67):

$$\begin{aligned}\Delta H^{\ddagger} &= \Delta E_a - RT = 13020 - 1.987 \times 298 = 12,430 \text{ cal mol}^{-1} \\ \Delta H^{\ddagger} &= 12.4 \text{ k cal mol}^{-1}\end{aligned}$$

Alternativamente, ΔH^{\ddagger} se puede calcular a partir de ΔG^{\ddagger} y ΔS^{\ddagger} :

$$\begin{aligned}\Delta H^{\ddagger} &= \Delta G^{\ddagger} + \Delta S^{\ddagger} \\ \Delta H^{\ddagger} &= 23195 - 36.1 \times 298 = 12440 \text{ cal mol}^{-1} \\ \Delta H^{\ddagger} &= 12.4 \text{ k cal mol}^{-1}\end{aligned}$$

2. ASPECTOS FUNDAMENTALES DE LA LIXIVIACIÓN BACTERIANA

El estudio adecuado de los microorganismos exige como requisito previo poder cultivarlos en condiciones de laboratorio. Para ello es preciso conocer los elementos nutritivos y las condiciones físicas favorables que necesitan para su crecimiento.

La lixiviación bacteriana puede ser considerada como un proceso de oxidación bioquímica que es catalizado por microorganismos. Este proceso está representado por la siguiente ecuación simple:



donde M es un metal bivalente.

2.1. GÉNEROS DE BACTERIAS IMPORTANTES

Los microorganismos que son y pueden ser adaptados para la minería y la obtención de sus contenidos metálicos pueden ser ubicados en dos categorías:

1. **Autotróficas:** Son microorganismo que obtienen sus nutrientes y energía para sus ciclos de vida de la materia inorgánica que los rodea.
2. **Heterotróficas:** Son aquellas que requieren de la disponibilidad de materia orgánica para completar sus ciclos de vida.

De ambos grupos o categorías de bacterias se tienen especies que operan, especialmente, en presencia de oxígeno. Estas son las bacterias aeróbicas que ejecutan, en primer lugar, las reacciones de oxidación y tienen la propiedad de oxidar los sulfuros metálicos a sulfatos solubles. En igual importancia y magnitud están las bacterias anaeróbicas que

pueden tener función y llevar sus ciclos de vida en ausencia de oxígeno. Estas bacterias ejecutan, primero, las reacciones de reducción. La clasificación respectiva puede verse en la Fig. 20.

Los microorganismos usados en la lixiviación de metales a partir de minerales y concentrados se presentan en la Tabla 3.

Estos microorganismos son capaces de oxidar sulfuros y azufre o hierro ferroso. Cuando se oxida este último se forma un oxidante poderoso (sulfato férrico).

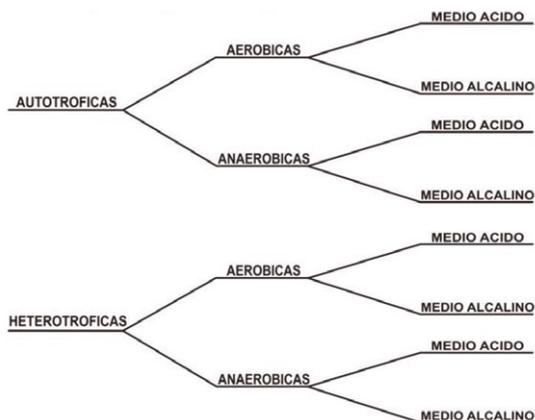


Fig. 20. Clasificación de los microorganismo y su relación a la presencia de oxígeno.

2.2. PRINCIPIOS BÁSICOS DEL FUNCIONAMIENTO CELULAR

La célula tiene cierta estructura, o sea cierta organización material, donde se distingue diversos componentes.

Junto a su estructura aparece la función de la célula, función que básicamente consiste en mantenerse viable, en desarrollarse y en multiplicarse. Esta función de la célula está mediada por los diversos componentes que la constituyen.

Para realizar su función de reproducirse, la célula necesita de ciertos nutrientes que a través de una serie de reacciones bioquímicas, denominadas metabolismo, le proporciona la energía y materias necesarias para construir la nueva célula.

TABLA - 3
BACTERIAS USADAS EN LIXIVIACIÓN

MICROORGANISMOS	FUENTE DE ENERGÍA	MORFOLOGÍA	pH OPTIMO	TEMP. OPTIMA °C
Tiobacillus Ferroxidans	Fierro ferroso, minerales sulfurados, azufre, tiosulfato.	No forman esporas, gram-negativa, tipo bacilar, 0.5 -1µm, con un flagelo polar.	1.7 - 3.5	28 - 30
Leptospirillum Ferroxidans	Fierro ferroso	Células espirales, gram-negativa con flagelo polar.	3.0	30
Thiobacillus Thiooxidans	Azufre elemental; tiosulfato	No forman esporas, gram-negativa, tipo bacilar, 0.5 x 1-2 µm con un flagelo polar.	1.0 - 3.5	28 - 30
Thiobacillus thioeparus	Tiosulfato, azufre elemental	No forman esporas, gram-negativa, tipo bacilar 0.5 x 1.0-3.0 µm - con un flagelo polar.	7.0 - 8.5	28 - 30
Sulfobacillus thermosulfido Oxidans	Fierro ferroso, azufre elemental, minerales sulfurados	Forman esporas, tipo bacilar 0.8 1 - 3 µm, sujeto a polimorfismo.	2.1 - 2.5	50 - 55
Sulfolobus acidocaldarius	Azufre elemental, extracto de levadura.	Células esféricas 0.8 x 1.0 µm - gram-negativa, no móviles, no contiene péptidoglican.	2.0 - 3.0	70 - 75
Sulfolobus Brierley	Azufre elemental, fierro ferroso, extracto de levadura.		2.0 - 3.0	60
Thiobacillus Organoparus o thiobacillus acidophilus	Azufre elemental, tiosulfato extracto de levadura, sales, azucares, animo ácidos.	No forman esporas, gram-negativa tipo bacilar con un flagelo.	2.0 - 3.0	28 - 30

COMPOSICIÓN CELULAR (BASE SECA)

- Proteínas	30 - 60 %
- Ácidos Nucleídos	3 - 25%
- Lípidos	1 - 15 %
- Carbohidratos	Variable
- Pequeñas cantidades de iones y elementos minerales, vitaminas	
- Agua	65 - 85 %
	Peso Total

Se denominan reacciones bioquímicas a las reacciones químicas en las que intervienen enzimas, que son moléculas de proteínas que catalizan los diversos pasos metabólicos con una gran especificidad. Además de su función catalítica las enzimas son las mediadoras de la importante función de regulación metabólica, mediante la cual, cada reacción bioquímica corre en el momento adecuado hasta alcanzar las concentraciones adecuadas.

En una célula de microorganismos existen más de 1,500 enzimas diferentes que catalizan otras tantas reacciones.

A continuación se discutirán brevemente los principales aspectos del problema de cómo la célula ordena y controla las 1,500 o más reacciones que pueden suceder, y de cómo la célula se reproduce a sí misma.

La clave de la solución del primer problema está en las enzimas. Estas son proteínas y macromoléculas formadas por cadenas lineales de aminoácidos.

Las propiedades catalíticas de la molécula de enzima están determinadas por su secuencia de aminoácidos y por su configuración espacial. Las reacciones metabólicas suceden todas a temperatura ambiente, presión atmosférica y pH alrededor del neutro.

En la célula pese a estar los reactantes en contacto, las reacciones no ocurren a menos que esté presente la enzima específica que cataliza esa reacción.

Tal es el principio mediante el cual la célula consigue que de 1,500 reacciones posibles, solo corran las que precisan en cada momento; controlando la presencia o la ausencia, la activación o la inactivación de cada enzima.

El segundo problema a tratar es el de cómo la célula se reproduce a sí misma. Para ello es necesario almacenar y transmitir cierta información, que se encuentra en los cromosomas. Los cromosomas, son moléculas de alto peso molecular de un tipo de ácido nucleído denominado Desoxirribonucleico o DNA. La molécula de DNA está formada por unidades de los nucleótidos de cuatro bases. El orden y secuencia en que se ubican estos cuatro nucleótidos en la molécula de DNA es la que determina cierta información.

Ya que todos los procesos celulares son gobernados por ciertos enzimas específicos para cada reacción, si la célula hija tiene la misma composición enzimática que la célula original, se estructurará y comportará de forma análoga. La clave está entonces en las enzimas, y la información genética o hereditaria contenida en el cromosoma es la información necesaria para sintetizar de manera única todas las enzimas involucradas.

2.3. MORFOLOGÍA DEL THIOBACILLUS FERROOXIDANS

El Thiobacillus Ferrooxidans es una bacteria de forma bacilar de 1-2 micrones de longitud y 0.5 – 1 micrón de diámetro que presenta un flagelo polar que le confiere actividad motriz, no forma esporas y es Gram – Negativa, Su estructura submicroscópica ha sido estudiada y no parece diferir, fundamentalmente, de otras bacterias del mismo tipo.

En una célula bacteriana típica podemos distinguir en cuanto a su estructura los siguientes componentes básicos.

- **Cápsula, micro cápsula:** Están, principalmente, compuestos de complejos de proteínas polisacáridos.
- **Pared celular:** Consiste, principalmente, de macromoléculas de una proteína compleja de polisacárido – lípido. La pared celular es responsable de la forma y rigidez de la célula.
- **Membrana celular:** Consiste, básicamente, de 50% de proteínas, 28% de lípidos y de 15 a 20% de carbohidratos. La membrana es capaz de absorber selectivamente algunos nutrientes en la célula.
- **Ribosomas:** Son los órganos para la síntesis de proteínas, contiene aproximadamente 63% de RNA (ácido Ribonucleico) y 37% de proteínas.

- **Material Nuclear:** Está compuesto de DNA (Ácido Desoxirribonucleico). La información genética reside en la molécula de DNA.
- **Flagelo:** Es responsable de la movilidad de la célula.

2.4. IDENTIFICACIÓN DE BACTERIAS

Para realizar la identificación de bacterias es muy importante hacer uso de coloraciones del cuerpo del microorganismo para observar su estructura interna o externa puesto que las bacterias son incoloras.

Las coloraciones pueden ser:

- A.- **Simples:** Cuando sólo interviene un colorante.
- B.- **Compuesta:** Cuando intervienen dos o más colorantes y se efectúan en varios tiempos.

COLORACIÓN DE GRAM

Es una coloración indispensable en bacteriología, además es diferencial para los microorganismos y son:

- A.- **Gram Positivas:** Son aquellas bacterias que retienen el colorante violeta de genciana y no se decoloran por el alcohol. Toman un color violeta.
- B.- **Gram Negativas:** Son aquellas bacterias que pierden el colorante violeta de genciana por decoloración con alcohol y necesitan ser teñidas por un colorante de contraste que es la safranina. Adquieren una coloración roja.

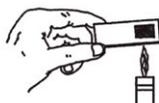
Mediante esta técnica es posible diferenciar en dos grupos a las bacterias de acuerdo a la constitución de su cubierta o membrana celular. Así, en el caso de las Gram Negativas el colorante ácido safranina reacciona con la gran cantidad de lípidos de la cubierta y forma un complejo de color rojo.

PROCEDIMIENTO:

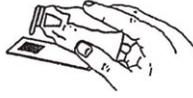
- a) Prepara un frotis



- b) Fijar la preparación a la llama.



- c) Hacer actuar violeta de genciana más cinco gotas de bicarbonato de sodio en solución durante 1 minuto.



- d) Lavar con agua corriente y cubrir la preparación con lugol por 3 minutos.
e) Lavar con agua corriente y decolorar con alcohol de 95° durante 8 segundos.
f) Cubrir el frotis con safranina 3 minutos.
g) Lavar con agua corriente, secar y observar al microscopio.

COLORACIÓN DE ZIEHL – NEELSEN

Es también una coloración diferente en bacteriología.

Hay bacterias que luego de colorearse forman un complejo difícil de decolorar, ya sea con alcohol e incluso con alcohol ácido, por lo que se les denomina: “ácidos resistentes”. Toda la cubierta externa de la bacteria adquiere una coloración roja.

PROCEDIMIENTO

- a) Preparación del frotis.
b) Fijar al calor.
c) Cubrir la preparación con colorante de Ziehl-Neelsen (Fucsina fenicada) y calentar hasta la aparición de vapores durante 5 minutos.
d) Lavar con agua de caño.
e) Decolorar con alcohol ácido (alcohol de 95° al 3% en HCl).
f) Lavar con agua y añadir azul de metileno por un minuto.
g) Lavar, secar y observar al microscopio.

Existen otros procedimientos de coloración que también se pueden emplear.

2.5. MECANISMO DE LA ACCIÓN BACTERIAL

Existen todavía diferentes opiniones sobre los conceptos básicos de las vías de oxidación. Sin embargo, se postulan básicamente dos tipos de oxidación.

2.5.1. Oxidación de sulfuros

Desde la década de los 50 se discute si el *T. Ferrooxidans* es capaz de oxidar sulfuros directamente o si solamente puede hacerlo a través de mecanismos indirectos. La polémica aún no ha terminado, por lo que nos limitaremos a exponer las bases experimentales con las que se cuenta.

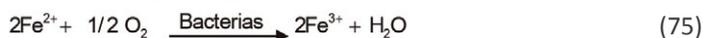
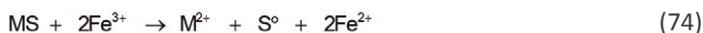
Se debe, en primer lugar, distinguir entre experimentos realizados en presencia de ión Fe^{3+} . Es sabido que el Fe^{3+} es un buen agente lixivante

de los sulfuros metálicos al menos de una gran parte de ellos. Siendo el *T. Ferrooxidans* capaz de regenerar el ión Fe^{3+} resulta obvio suponer que esta bacteria contribuirá a la lixiviación de los sulfuros manteniendo una alta concentración de ión Fe^{3+} en solución. Por otra parte, el ataque oxidante del ión Fe^{3+} produce S° como subproducto. Dicho S° permanece en la superficie de las partículas del sulfuro formando, así, una barrera de difusión tanto para el ión Fe^{3+} , para cualquier otro agente oxidante, o bien para la bacteria misma (en caso de existir una forma de ataque directo de ésta al sulfuro). La oxidación de esta capa de S° favorecería la disolución facilitando la difusión en la interface del sulfuro con la solución. En caso de no encontrarse Fe^{3+} en el cultivo la situación no será del todo diferente ya que en presencia de O_2 y bajo pH ocurrirá una oxidación de la superficie del sulfuro en la cual se liberarán cationes metálicos al igual que en el caso anterior. La oxidación del S° por parte de las bacterias favorecerá los procesos de difusión en la interface acelerando, así, la disolución. Debe sí considerarse que la oxidación mediante ión Fe^{3+} es mucho más importante cuantitativamente.

La posibilidad de un ataque directo a los sulfuros por parte de las bacterias, aunque aún no puede rechazarse, no ha logrado ser demostrada en forma completa. Más aún, dada la gran variedad de sulfuros que pueden ser lixiviados quimicobacterianamente, es difícil suponer que las bacterias presenten un solo mecanismo metabólico capaz de reaccionar frente a una variedad tan amplia de condiciones. Siendo, por otra parte, el S° subproducto de la oxidación férrica o ácida de todos los sulfuros, resulta plausible postular que es éste el sustrato utilizado por las bacterias.

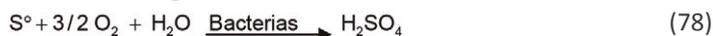
Las situaciones antes señaladas pueden resumirse de la siguiente manera:

Lixiviación férrica con regeneración del ion Fe^{3+} , mantención de la concentración de ácido y mejoramiento de la difusión por consumo de S° .



donde M es un metal (Cu, Fe, Zn, etc.).

Lixiviación ácida con regeneración bacteriana del ácido consumido y mejoramiento de la difusión por consumo de S° .



Oxidación del sulfuro con reducción de O₂, eliminación de la capa de difusión y recuperación de ácido.



Acción bacteriana directa (hipotética)

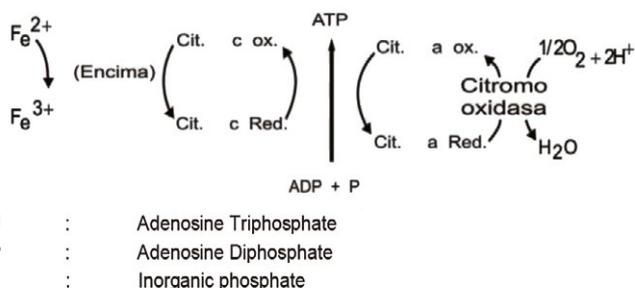


2.5.2. Oxidación de fierro ferroso

La oxidación del Fierro ferroso ha sido estudiada por muchos investigadores usando el T. ferrooxidans.



La oxidación del Fe²⁺ ocurre en la membrana celular y se postula que el Fe²⁺ es complejoado en solución con oxígeno y/o sulfato ya que este anión es indispensable en la oxidación del Fe²⁺. Dicho complejo se unirá a la membrana citoplasmática en la cual la enzima Fe²⁺ citocromo c reductasa cataliza la oxidación de Fe²⁺ a Fe³⁺. De esta manera, entra un electrón a reducir la cadena transportadora de electrones compuesta por los citocromos c, a y al enzima citocromo – oxidasa, los cuales cumplen respectivos ciclos de óxido-reducción sintetizando una molécula de ATP por cada electrón que atraviesa dicha cadena.



Esquema de la cadena de citocromos que participa en la oxidación de Fe²⁺

La energía almacenada en forma de ATP durante la fosforilación oxidativa es utilizada para mantener todos los procesos fisiológicos que requieren de energía química, especialmente aquellos que conducen a la síntesis de nuevos componentes celulares.

2.6. CULTIVOS BACTERIALES EN LABORATORIO

2.6.1. Procedimiento de aislamiento de cultivos

El enriquecimiento de cultivos se lleva a cabo de una manera efectiva en el laboratorio. Todos los microorganismos, incluyendo los termofílicos, pueden sobrevivir durante un tiempo en muestras originales a temperatura ambiente.

Para la obtención de cultivos a partir de minerales y soluciones pueden hacerse uso del medio nutriente 9k con fierro ferroso, el cual sirve como sustrato generador de energía (para el T. Ferrooxidans y Leptospirillum Ferrooxidans). Así también puede ser el mismo medio con azufre en lugar de fierro (para el T. Acidophilus) o con cualquier otro sulfuro (para el Sulfobacillus Thermosulfidooxidans).

La composición del medio 9k (Silverman, Lundgren) se da a continuación:

PRIMERA SOLUCIÓN:

Los siguientes compuestos químicos son disueltos en 700 ml. de agua destilada.

$(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$	3.0 g
KCl	0.1 "
K_2HPO_4	0.5 "
$\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$	0.5 "
$\text{Ca} (\text{NO}_3)_2$	0.1 "

SEGUNDA SOLUCIÓN:

Los siguientes compuestos químicos son disueltos en 300 ml de agua destilada.

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	44.2 g
H_2SO_4	1 ml de soluc. 10 N

Las soluciones son esterilizadas separadamente, la primera solución a 1 atm. y la segunda a 0.5 atm. Antes de usar, ambas soluciones se mezclan para obtener el pH deseable de 2.5 – 2.7.

En lugar de sulfato ferroso se puede usar sal de Mohr: $\text{FeSO}_4 (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, la cual se adiciona a la segunda solución en una cantidad de 63g. En este caso, la concentración final de fierro en el medio también alcanza a 9 g/l.

Los cultivos del T. Ferrooxidans y L. Ferrooxidans se llevan a cabo a una temperatura de 28°C bajo condiciones aeróbicas. El crecimiento de estos

microorganismos se evalúa por la aparición de un color marrón en el medio debido a la formación de hierro férrico. Para propósitos de comparación un frasco o un tubo de prueba se deja sin inocular para servir como control (blanco). Los contenidos de hierro ferroso y férrico se determinan químicamente.

En casos donde un sulfuro es usado como substrato se adiciona al medio una cantidad de 3 a 5 g por 100 ml. de agua.

Es esencial determinar la cantidad de sulfatos e iones de metales que han entrado en solución. En casos donde el azufre es usado como substrato en medio 9k, 1-2 g. de azufre estéril se agrega para 100 ml. de medio. La incubación de la bacteria sobre el medio se evalúa por la aparición de turbidez y una marcada disminución de pH.

Para aislar los microorganismos oxidantes de compuestos reducidos de azufre a altos pH's se hace uso del medio Beijerinck. La composición se da a continuación:

Na₂S₂O₃ . 5H₂O	5.0 g
NaHCO₃	1.0 "
NH₄Cl	0.1 "
Na₂HPO₄ . 12H₂O	0.2 "
MgCl₂ . 6H₂O	0.1 "
FeSO₄ . 7H₂O	Trazas
Agua	1,000 ml
pH	9.0 – 9.2

Para preparar un medio sólido se utiliza 20 g/l de agar. Es mejor esterilizar Thiosulfato y Bicarbonato de Sodio separadamente a 0.5 atm. en una pequeña cantidad de agua y adicionarlos a la solución básica.

La evaluación del crecimiento de estas bacterias se hace por la aparición de películas en la superficie del medio o por una especie de arena sobre las paredes del tubo de prueba debido a la precipitación de azufre elemental. La oxidación del Thiosulfato se determina por titración. La turbidez del medio es generalmente causado por la bacteria heterotrófica oxidante de Tiosulfato o Tetrionato. Sobre medio sólido las bacterias Thionic forman colonias no transparentes de un color amarillento o blanco.

La bacteria comienza a desarrollarse en 3 a 5 días después de su propagación.

Los cultivos enriquecidos obtenidos son sometidos a un análisis microscópico. Un aparato de contraste de fase con inmersión se emplea en microscopía. Mediante esta técnica es posible obtener información de la composición de las especies. Todas las bacterias Thionic son de forma bacilar y el Leptospirillum puede ser distinguido por un espiral de la célula. El Sulfolobus se caracteriza por su forma redondeada y la disponibilidad de esporas es también útil en la determinación de la composición de los sulfobacillus.

2.6.2. Aislamiento de cultivos puros

Para obtener cultivos puros se hace uso de cultivos enriquecidos estables que pueden ser obtenidos realizando varias transferencias de un cultivo inicial a partir de muestras originales. Desde que el agar contiene sustancias inhibitorias para la incubación del *T. Ferrooxidans*, esta bacteria crece pobremente sobre medios agarosos.

Na₂S₂O₃ . 5H₂O	5.0 g
NH₄Cl	0.1 "
CaCl₂ . 6H₂O	0.25 "
MgCl₂ . 6H₂O	0.1 "
KH₂ PO₄	3.0 "
Difco Agar	20.0 "
Agua destilada	1000 ml
pH	5.0

Las colonias se forman entre 5 a 10 días y son resebradas en medio líquido Waksman con azufre. Una verificación de la pureza del cultivo se realiza por inoculación sobre los mismos medios mencionados en el caso de *T. Ferrooxidans*.

La reacción del medio se lleva hasta pH 4.0

Medio Waksman	
(NH₄)₂SO₄	0.2 g
KH₂PO₄	3.0 "
MgSO₄ . 7H₂O	0.5 "
CaCl₂ . 6H₂O	0.25 "
FeSO₄ . 7H₂O	Trazas
S°	10.0 g
Agua destilada	1000 ml

El azufre se introduce en un medio estéril y primero se esteriliza separadamente con alcohol. Este azufre final se pone en un frasco estéril con agua y el frasco se sella con un tapón y por un espacio de 2 horas se mantiene en un termostato o un secador a 50-60°C. Es mejor adicionar el azufre estéril al medio esterilizado separadamente en cada frasco o tubo de prueba. El medio con azufre puede también ser esterilizado por una corriente de vapor durante 3 días. Un cultivo puro se mantiene en este medio, las transferencias se hacen una vez cada 3 ó 4 semanas.

Para los microorganismos citados anteriormente hay un número de bacterias Thionine que facilitan la oxidación de compuestos de azufre.

El *T. Dinitrificans* es la única bacteria Thionine capaz de crecer bajo condiciones anaeróbicas a costa del oxígeno de nitratos. Además, se cultiva sobre medio Baalsrud con Tiosulfato. Este microorganismo es capaz de oxidar ciertos sulfuros tales como Galena, y Antimonita pero solamente bajo condiciones aeróbicas. El *T. Intermedius*, *T. Perometabolis* y el *T. Organoparus* se incuban en un medio con tiosulfato y extracto de levadura, y el *T. Acidophilus* es capaz de crecer en medio ácido con azufre elemental y desarrollarse heterotróficamente utilizando ciertos aminoácidos de azúcar y sales.

Los medios para los microorganismos termofílicos se dan a continuación:

Medio Brock para Sulfolobus	
(NH ₄) SO ₄	1.3 g
KH ₂ PO ₄	0.28 "
MgSO ₄ 7H ₂ O	0.25 "
CaCl ₂ . 2H ₂ O	0.07 "
FeCl ₃ . 6H ₂ O	0.02 "
MnCl ₂ . 4H ₂ O	1.8 mg
Na ₂ B ₄ O ₇ . 10H ₂ O	4.5 mg
ZnSO ₄ . 7H ₂ O	0.22 "
CuCl ₂ . 2H ₂ O	0.05 "
NaMoO ₄ . 2H ₂ O	0.03 "
VOSO ₄ . 2H ₂ O	0.03 "
CoSO ₄	0.01 mg
Agua destilada	1000 ml

El pH de 3.0 se establece por adición de H₂SO₄ 10 N

Es mejor emplear geles impregnados con medio 9k para obtener colonias de *T. Ferrooxidans*. Colonias muy pequeñas de color marrón rojizo aparecen sobre el gel en periodo de tiempo entre 8 a 12 días. Algunas colonias son tomadas en fiolas o tubos de prueba con una pequeña cantidad del medio. Después aparece un color marrón por la formación del hierro férrico, y se hacen transferencias en frascos con medio 9K y sobre un medio con diferentes sustancias orgánicas para chequear la pureza del cultivo.

Un cultivo puro de *T. Ferrooxidans* se puede también aislar por el Método de Dilución. Un cultivo enriquecido se diluye 1 y 10 millones de veces tomando 1 ml de un tubo de prueba a otro, cada vez. Consecuentemente, uno puede esperar que en 6 a 9 diluciones, solamente, células de *T. Ferrooxidans* ocurran, mientras que en las diluciones de 1 al 5 ocurren otras especies.

En laboratorio el *T. Ferrooxidans* se mantiene en medio 9K después que la bacteria ha incubado. Los frascos son colocados en una refrigeradora a 4° - 6° C. Para conservar el cultivo es necesario hacer transferencias sobre un medio fresco una vez al mes.

El aislamiento de un cultivo puro de *T. Thioxidans* se lleva a cabo mediante la inoculación de un cultivo enriquecido en el medio sólido Walksman conteniendo:

Extracto de levadura	0.1%
Azufre	10 g/l
Temperatura de cultivo	70°C

El microorganismo que está cercano al *Sulfolobus Acidocaldarius*, llamado *Sulfolobus Brierley* y que es capaz de oxidar azufre, hierro y minerales sulfurados, incluyendo la molibdenita; es aislado y cultivado sobre medio Brierley conteniendo:

$(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$	0.5 g
NaCl	0.3 “
$\text{KH}_2 \text{PO}_4$	0.1 “
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.01 “
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.02 “
Difco yeast extract	0.02 % por 1000 ml de agua destilada

Mezcla de microelementos según Appleby 0.5 ml.

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3.6 g/l
H_3BO_3	0.57 “
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.44 “
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.02 “
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.02 “
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.02 “
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.05 “

El azufre o hierro es la fuente de energía. “Flores de azufre” o azufre coloidal se esteriliza haciendo pasar una corriente de vapor 3 veces durante 30 minutos.

0.25 g de sustancia esterilizada se adiciona por cada 50 ml. de medio básico.

Para preparar una solución de hierro, 25 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ se diluye en 95 ml de agua destilada, y se adiciona 5 ml de H_2SO_4 1N. La esterilización se lleva a cabo en autoclave, y 2 ml de esta solución se agrega a 50 ml de solución básica de sal. La temperatura de incubación es 35° C – 75° C y el óptimo es de 60° C, el pH del medio con azufre es de 3. Las inoculaciones deberán efectuarse cada 3 semanas. El *Sulfobacillus Thermosulfidooxidans* se puede también cultivar en medio Brierley con azufre, hierro o sulfuros. En este caso, la temperatura óptima es de 50 – 60° C.

El aislamiento de un cultivo puro es el primer paso en la identificación de un microorganismo. Hay una gran cantidad de pruebas que permiten establecer a que especie pertenece un microorganismo. Estas pruebas incluyen una determinación bioquímica complicada. En la identificación de microorganismos que se encuentran en los depósitos de minerales, pruebas más simples pueden

ser empleadas desde que la diversidad de estos microorganismos es limitado. Estas pruebas consisten en la determinación de la fuente de energía, pH óptimo, temperatura, signos morfológicos, etc.

En la identificación del crecimiento de microorganismos sobre azufre elemental debe tomarse en cuenta que el *T. Ferrooxidans* puede también crecer en este medio. Por consiguiente es necesario hacer inóculos en medios con Fe para chequear la capacidad de los microorganismos para oxidar hierro. En cuanto concierne al medio Walksman con azufre, la bacteria Thionine Myxotrophic puede también desarrollar en él y, por consiguiente, el crecimiento de un cultivo puro debe ser chequeado en azúcares, aminoácidos y sales. El medio Beijerinck es el menos selectivo, el grupo completo de bacterias Thionine pueden crecer en él. Para su identificación es también esencial hacer inoculaciones en medios con sustancias orgánicas y determinar la concentración óptima de extracto de levadura y otras sustancias orgánicas. Generalmente, en el aislamiento de un microorganismo conocido es suficiente emplear pruebas simples de identificación, mientras que la identificación y descripción de un nuevo microorganismo requiere de pruebas más complicadas, incluyendo identificaciones bioquímicas bosquejadas en manuales especiales.

2.6.3. Cultivo continuo de bacterias

Con el propósito de disponer de volúmenes suficientes de cultivos en forma continua para la inoculación de columnas y pilas se desarrolló un sistema de cultivo continuo.

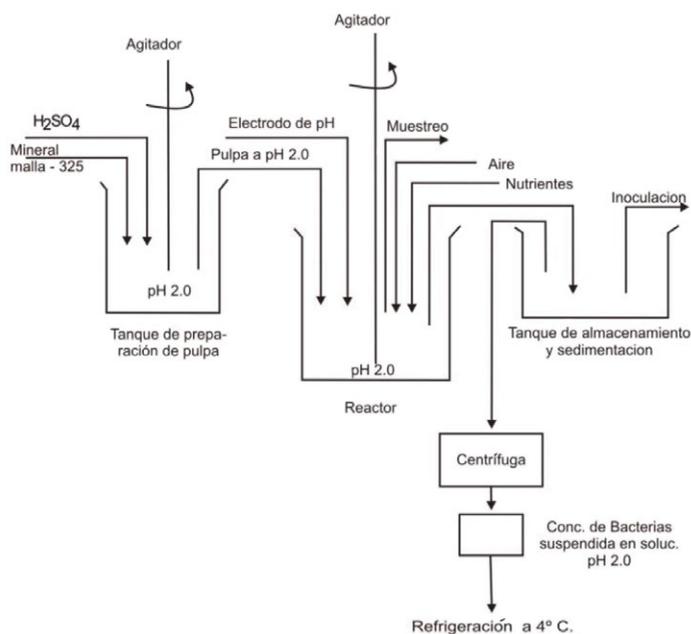


Fig. 22. Sistema de Cultivo continuo.

El sistema básicamente consiste en un reactor en el cual se puede disponer constantemente de cultivos de bacterias para inoculación o preparación de concentrados de bacterias. La disposición del equipo y secuencia de operaciones se muestra en la Fig. 22. Un aspecto importante que debe tenerse en cuenta en el sistema de cultivo continuo es la uniformidad, del pH a través de todo el circuito. De esta manera, la pulpa preparada tendrá el mismo pH de la pulpa del reactor para evitar problemas de inhibición por un shock por cambio de pH.

Las etapas de crecimiento de las bacterias en un determinado cultivo están representadas en forma genérica en la Fig. 23.



Fig. 23. Etapas de crecimiento de las bacterias en función del tiempo.

Como puede observarse, inicialmente las bacterias pasan por un periodo de adaptación luego del cual su reproducción es logarítmica. Su alta velocidad de reproducción y las condiciones del medio llegan a limitar las características de su hábitat. Así en algún momento su reproducción se detiene y se mantiene estacionaria hasta que los subproductos de su propia actividad envenenan su ambiente provocando su inhibición y posterior muerte.

Esto indica que el punto adecuado de efectuar la transferencia de un cultivo a otro está, precisamente, en la fase de crecimiento logarítmico.

2.7. POBLACIÓN BACTERIAL

Para la lixiviación bacteriana de sulfuros metálicos, normalmente, se mantiene unos cultivos del género de *Thiobacillus* cuyas características deben ser conocidas e investigadas.

Para la estandarización de las pruebas a nivel de laboratorio en este campo de la biolixiviación es necesario, especialmente durante el inicio de una prueba de la Lixiviación Bacteriana en suspensiones (inoculación), conocer la cantidad de bacterias presentes en un mililitro de cultivo. Es decir, su población.

Curvas de crecimiento de los microorganismos que caracterizan por ejemplo los Bioreactores describen las poblaciones versus tiempo; y demandan métodos rápidos para las determinaciones correspondientes.

El método más conocido para la determinación de la población es el método del Número Más Probable (NMP “most probable number”); un método más rápido resulta por conteo de las bacterias con la cámara de “Neubauer” o “Thoma”, facilitado por el contraste de fases como accesorio de un microscopio.

2.7.1. Número más probable

- El grado de dilución,
- Una tabla estadística, y
- Una comprobación visual.

Son las necesidades e informaciones para averiguar el número más probable de la cantidad de células / bacterias en un cultivo o en una dilución respectiva.

McGrady ha desarrollado tablas estadísticas, por ejemplo, para tres o cinco pruebas paralelas que sirven para encontrar el NMP de la cantidad de bacterias por mililitro. Es necesaria una secuencia de diluciones del cultivo en investigación hasta que resulten pruebas que no contengan bacterias.

Los Thiobacillus Ferrooxidans utilizan la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} como fuente de energía para su metabolismo. Esta oxidación se muestra en un cambio del color de la solución nutriente y se comprueba, de este modo, el límite de la concentración para la dilución de un cultivo.

La determinación del “título de gérmenes” se realiza rutinariamente de igual forma como el método para el NMP, con una secuencia de diluciones; pero el resultado lleva una gran desviación estándar. Unas tres o cinco pruebas (tubos) para cada dilución permiten reducir este error notablemente. Así con tres diferentes grados de diluciones se encuentra el NMP (tabla de McGrady) de bacterias por mililitro en la solución del cultivo, o sea, la población respectiva. La influencia de la casualidad que juega el rol decisivo en el “título de gérmenes” no domina tanto el método del número más probable.

El procedimiento como se encuentra el NMP para la población de bacterias/ml para los cultivos del género Thiobacillus, se muestra en la descripción siguiente:

- Se prepara una secuencia de diluciones de solución del cultivo con la solución nutriente de 9K (sin $FeSO_4$);
- De cada dilución se prepara cinco tubos con solución nutriente de 9K ($10.0 \text{ g } FeSO_4 \cdot 7H_2O / \text{ litro en vez de } 44.22 \text{ g/l}$); pH 2.5;

- Se incuban los tubos con las diferentes diluciones hasta que muestran por coloración el desarrollo de bacterias (hasta el límite de la dilución). Temperatura 30-35°C;
- Se evalúa el crecimiento de Thiobacillus Ferrooxidans por medio de la oxidación de Fe²⁺ a Fe³⁺. Es decir, el cambio del color de la solución nutriente a amarillo o marrón (efecto de concentración).
- Los resultados en los límites de las diluciones que se reciben después de la incubación se utilizan para la búsqueda del NMP según las tablas respectivas de McGrady.

Un ejemplo:

- Cinco tubos paralelos de cada dilución (1:10⁶ = 10⁻⁶ del cultivo original, 1:10⁷ = 10⁻⁷ del cultivo original, 1:10⁸ = 10⁻⁸ del cultivo original).
- Incubados durante un tiempo con 35°C muestran los resultados siguientes:

- 5 tubos positivos de la dilución 10 ⁻⁶	5
- 2 tubos positivos de la dilución 10 ⁻⁷	2
- 0 tubos positivos de la dilución 10 ⁻⁸	0

El agrupamiento de los números de los resultados es **5 2 0**. Con este número compuesto se entra en la tabla correspondiente de McGrady y se encuentra el número más probable.

5.0

La interpretación:

- En la dilución 1:10⁶ del cultivo original se encuentran como número más probable 5.0 bacterias por mililitro.

El cálculo del NMP para el cultivo original se realiza por división por el factor de la dilución o sea 10⁻⁶:

$$\frac{5.0}{10^{-6}} = 5 \times 10^6 \text{ [bacterias/ml]}$$

Mientras tanto existen programas para computadoras sobre la base de fórmulas matemáticas de estadística con los cuales se han desarrollado tablas para el NMP con diferentes límites de confianza: Por ejemplo. 95% y 99%. Los resultados muestran una pequeña discrepancia con respecto a la tabla de McGrady, que se recomienda aquí para los casos de aplicación.

TABLA REDUCIDA DE MC GRADY PARA 2. 3 Y 5 PRUEBAS PARALELAS

2 PRUEBAS PARALELAS		3 PRUEBAS PARALELAS		5 PRUEBAS PARALELAS			
Stich.	NMP	Stich.	NMP	Stich.	NMP	Stich.	NMP
zahl		zahl		zahl		zahl	
001	0.5	001	0.3	001	0.2	400	1.3
010	0.5	010	0.3	002	0.4	401	1.7
011	0.9	011	0.6	010	0.2	402	2.0
020	0.9	020	0.6	011	0.4	403	2.5
100	0.6	100	0.4	012	0.6	410	1.7
101	1.2	101	0.7	020	0.4	411	2.0
110	1.3	102	1.1	021	0.6	412	2.5
111	2.0	110	0.7	030	0.6	420	2.0
120	2.0	111	1.1	100	0.2	421	2.5
121	3.0	120	1.1	101	0.4	422	3.0
200	2.5	121	1.5	102	0.6	430	2.5
201	5.0	130	1.6	103	0.8	431	3.0
210	6.0	200	0.9	110	0.4	432	4.0
211	13.0	201	1.4	111	0.6	440	3.5
212	20.0	202	2.0	112	0.8	441	4.0
220	25.0	210	1.5	120	0.6	450	4.0
221	70.0	211	2.0	121	0.8	451	5.0
		212	3.0	122	1.0	500	2.5
		220	2.0	130	0.8	501	3.0
		221	3.0	131	4.0	502	4.0
		222	3.5	140	4.4	503	6.0
		223	4.0	200	0.5	504	7.5
		230	3.0	201	0.7	510	3.5
		231	3.5	202	0.9	511	4.5
		232	4.0	203	1.2	512	6.0
		300	2.5	210	0.7	513	8.5
		301	4.0	211	0.9	520	5.0
		302	6.5	212	1.2	521	7.0
		310	4.5	220	0.9	522	9.5
		311	7.5	221	1.2	523	12.0
		312	11.5	222	1.4	524	15.0
		313	16.0	230	1.2	525	17.5
		320	9.5	231	1.4	530	8.0
		321	15.0	240	1.4	531	11.0
		322	20.0	300	0.8	532	14.0
		323	30.0	301	1.1	533	17.5
		330	25.0	302	1.4	534	20.0
		331	45.0	310	1.1	535	25.0
		332	110.0	311	1.4	540	13.0
				312	1.7	541	17.0
				313	2.0	542	25.0
				320	1.4	543	30.0
				321	1.7	544	35.0
				322	2.0	545	45.0
				330	1.7	550	25.0
				331	2.0	551	35.0
				340	2.0	552	60.0
				341	2.5	553	90.0
				350	2.5	554	160.0

Para la determinación de la población de cultivos puros de *Thiobacillus Thiooxidans* se utiliza la formación de azufre que se produce por medio del metabolismo con tiosulfato. Esto sirve para reconocer la presencia de *Thiooxidans* en las diluciones respectivas. La solución nutriente se muestra turbia después del tiempo de incubación a $\sim 35^{\circ}\text{C}$.

2.7.2. Contraste de fases para el microscopio

El contraste de fases para el Microscopio, según Zernike, mejora mucho las observaciones de bacterias y el conteo de poblaciones de cultivos.

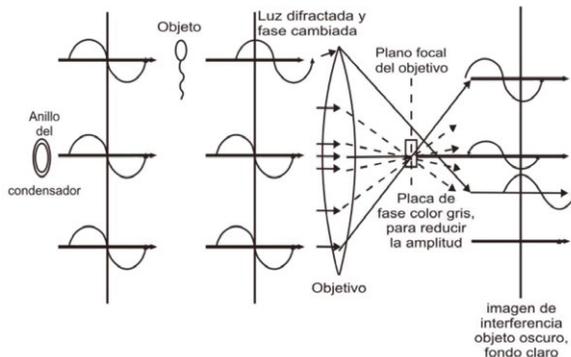
Las bacterias como *Thiobacillus Ferrooxidans* son objetos tan delgados y sin coloración especial, que resulta bastante difícil la observación por luz transmitida de estos microorganismos. La absorción, la difracción de la luz y el índice de refracción de las bacterias como objetos no son lo suficientemente fuertes para la fácil observación respectiva.

El método de contraste de fases aprovecha la diferencia en la densidad óptica (índice de refracción) del objeto (bacteria) y la difracción de la luz por el objeto.

Por el condensador los objetos son iluminados con luz en forma de un anillo concentrado. En el plano focal del objeto del microscopio, donde está enfocado este anillo de iluminación del condensador, se encuentra una pequeña placa de fase que cambia la fase de la luz paralela, que es la que pasa sin contacto con objetos.

El cambio de la fase de luz paralela (luz del fondo) por la placa de fase resulta de modo que la diferencia de la fase de la luz del objeto alcanza 180° . Por la coloración gris de la placa de fase del objetivo se reduce la amplitud de la luz del fondo y alcanza un valor parecido al de la luz del objeto. En el plano de la imagen de interferencia resulta el objeto oscuro por la interferencia de los vectores de la luz y el fondo resulta claro. El mejor contraste de fases se recibiría con luz monocromática. En la práctica se utiliza luz verde por la adaptación óptima al sistema óptico del microscopio.

PRINCIPIO DEL CONTRASTE DE FASES EN MICROSCOPIO (según Zernike)



2.7.3. Poder resolutivo y aumento

La eficacia de un microscopio es caracterizada por los parámetros del poder resolutivo y del aumento.

Para recibir una imagen de interferencia que permita la observación de objetos, es necesario que el 1er. orden de la luz difractado entre en la apertura del objeto.

Dos puntos de un objeto pueden ser observados separados cuando su distancia es más grande que:

$$\lambda / A$$

Donde

λ = Longitud de onda

A = Apertura numérica del objetivo

Mientras más grande es la longitud de onda utilizada para la observación, más grande tiene que ser la distancia de dos puntos que se quieren observar separados en una imagen.

La apertura numérica resulta hasta 1.0 para objetivos secos y hasta 1.4 para objetivos de inmersión.

El poder resolutivo se define como

$$\frac{A}{\lambda}$$

Resulta que no se puede separar estructuras que son notablemente más pequeñas que la longitud de onda aplicada para la observación.

El microscopio con luz visible tiene, de este modo, sus limitaciones con $\sim 0.2 \mu\text{m}$ de distancia de dos puntos.

Por la limitación del poder resolutivo solamente es útil el aumento hasta un cierto límite. Este límite del aumento total se encuentra entre 500 y 1000 veces la apertura numérica del objetivo.

El objetivo de inmersión tiene una apertura numérica de $A = 1.4$
El aumento máximo que es útil en este caso para A , llega hasta 1400

Un aumento mayor no sirve para el poder resolutivo y el aumento de 1400 es provechoso sólo con aceite de inmersión y el objetivo correspondiente.

2.8. TRANSFERENCIA DE ENERGÍA EN SISTEMAS BIOLÓGICOS

Un mayor problema de vida es la transferencia de energía desde una fuente al organismo y la utilización de parte de esa energía para su crecimiento, multiplicación y otros procesos biológicos. Los compuestos fosforados juegan un rol importante en los fenómenos de transferencia de energía. El mantenimiento de sistemas biológicos, aproximadamente a temperatura y presión constantes, requieren la transferencia de energía desde reacciones exergónicas (exotérmicas) a reacciones endergónicas (endotérmicas). Un mecanismo lógico para tales procesos incluye un acoplamiento de las reacciones exergónicas y endergónicas por medio de un compuesto común a ambas reacciones.

Es universalmente admitido que la energía metabólica de la oxidación del sustrato se transfiere al ATP (Adenosine Triphosphate). El ATP "cargado", entonces, transporta la energía bioquímica a todas partes de la célula donde la energía puede ser requerida para la síntesis y mantenimiento. La energía del ATP es utilizada en la célula para trabajo de transporte, trabajo mecánico y de biosíntesis (ver Fig. 24). Y en este proceso, el ATP es hidrolizado a ADP (Adenosine Diphosphate) más fosfato inorgánico. La forma química del ADP y ATP está dada en la Fig. 25. El ADP es la forma descargada de energía y que luego retorna a la fuente de alimento para reponer energía y convertirse otra vez en una molécula cargada de ATP. Una cierta cantidad de energía perdida es atribuida a estos fenómenos de transferencia de energía. Por ejemplo, pérdidas de energía pueden ocurrir durante la transferencia de energía de los sustratos al ATP y durante la conversión del ATP a ADP.

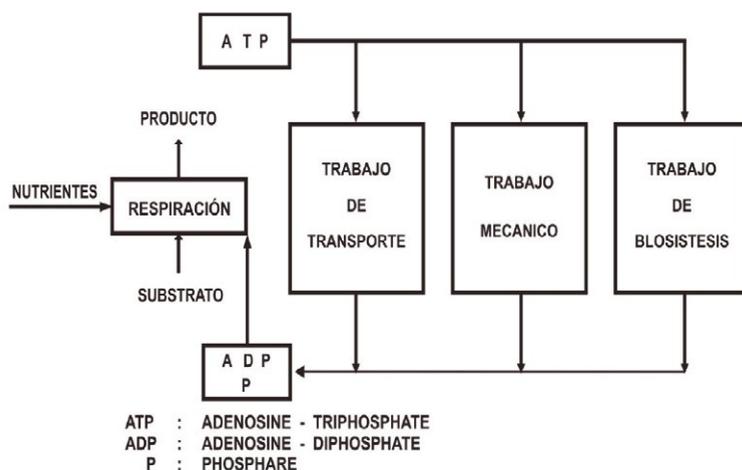


Fig. 24. Utilización de energía por microorganismos.

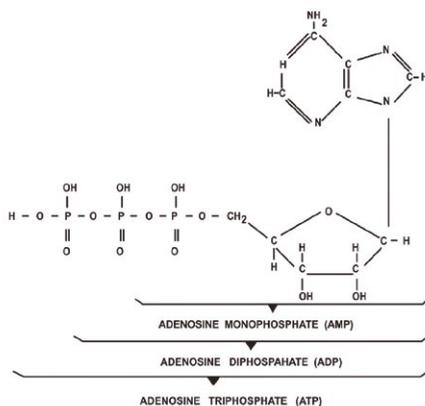


Fig. 25. Adenosine Phosphates.

2.9. ADAPTACIÓN DE BACTERIAS

La actividad bacteriana se mejora efectuando repetidos cultivos sobre el mismo sustrato. Este seguimiento está ilustrado en la Fig. 26.

Mediante una adaptación se logra:

- Una disminución del tiempo muerto (tiempo improductivo)
- Aumento en el grado de extracción del metal
- Incremento de la velocidad de extracción
- Cuando las curvas de extracción están muy cercanas (ver curvas IV y V), se puede considerar como que la adaptación ya finalizó.
- La bacteria a partir de la prueba I es usada como inóculo para la prueba II y así sucesivamente.

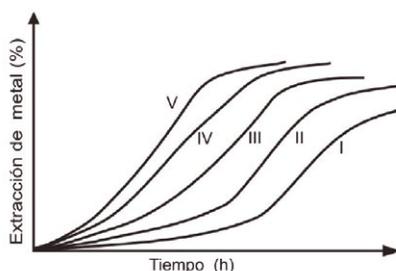


Fig. 26. Curvas de adaptación de bacterias.

2.10. FASE EXPONENCIAL

Algunas veces la transición entre fases es muy pronunciada y, en otros casos, hay fases intermedias. Es decir, una FASE DE ACELERACIÓN entre las fases muerta y exponencial, y una FASE DE DESACELERACIÓN entre la fase exponencial y la fase estacionaria.



Fig. 27. Fases de crecimiento de las bacterias.

Durante la fase exponencial el logaritmo del número de células ($\ln X$ ó $\log X$) aumenta linealmente con el tiempo.

$$\ln X = \text{Constante} + kt \quad (83)$$

donde k es la velocidad de crecimiento específico y la ecuación 83 se puede escribir como

$$X = X_0 e^{kt} \quad (84)$$

o como

$$\ln \frac{X}{X_0} = kt \quad (85)$$

donde X_0 es el valor de X extrapolado a $t = 0$, según se muestra en la Fig. 28.

Solamente si no hay fase muerta, X_0 será el número actual de células al comienzo del experimento.

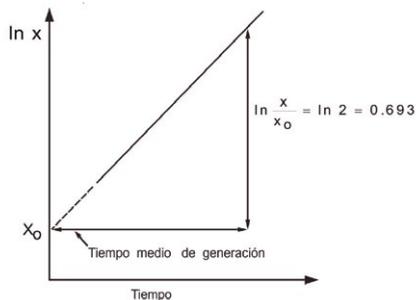


Fig. 28. Ploteo del logaritmo del número de células, contra el tiempo, para la fase exponencial.

Es conveniente definir el TIEMPO MEDIO DE GENERACIÓN, t_2 , que es el tiempo que se toma para que el número de células se dupliquen durante la fase exponencial. Esto es el tiempo correspondiente a:

$$\ln \frac{X}{X_0} = \ln 2 \quad (86)$$

de manera que a partir de la ecuación (85) llegamos a:

$$t_2 = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k} \quad (87)$$

Si se observa una célula individual se verá que aumenta en tamaño y, eventualmente, se divide en 2 células hijas. Cada una crece y luego se divide. El tiempo entre una división de la célula y el siguiente es el tiempo de generación, y varía muy ampliamente para un tipo de célula dado. EL TIEMPO MEDIO DE GENERACIÓN es el tiempo medio de división para todas las células en un cultivo bajo las condiciones particulares del experimento.

2.11. FASE MUERTA

En el acápite anterior no se consideró la fase muerta y X_0 podría, por consiguiente, tomarse como el número de células al comienzo del experimento. Si hay una fase muerta el tiempo medio de generación se debe calcular de los datos tomados dentro de la fase experimental. Luego, la duración de la fase muerta puede ser calculada. El procedimiento se ilustra mejor con un ejemplo.

PROBLEMA

Un medio de cultivo (FeSO_4) fue inoculado con 2×10^5 células de *T. Ferrooxidans* $\times \text{dm}^{-3}$. Después de 27 horas el sistema ha entrado a la fase exponencial y había 1.2×10^6 células $\times \text{dm}^{-3}$. Después de 3 días estuvo todavía en la fase exponencial y había 3.5×10^7 células $\times \text{dm}^{-3}$.

Calcular (a) la velocidad de crecimiento específico, (b) el tiempo medio de generación dentro de la fase exponencial y (c) la duración de la fase muerta.

SOLUCIÓN

Podemos tratar con la fase exponencial cambiando la escala de tiempo, considerando las 27 horas medidas como $t = 0$, y los 3 días medido como $t = (3 \times 24 - 27)$. Luego la velocidad de crecimiento específica será:

$$k = \frac{2.303}{45 \times 60} \log \frac{3.5 \times 10^7}{1.2 \times 10^6} = 0.00125 \text{min}^{-1} \quad (\text{respuesta a})$$

el tiempo medio de generación:

$$t_2 = \frac{0.693}{0.00125} = 554.4 \text{ min} = \frac{554.4}{60} = 9.24 \text{ (respuesta b)}$$

Podemos obtener la duración de la fase muerta calculando el tiempo que tomará 5×10^5 células $\times \text{dm}^{-3}$ para multiplicarse a 3.5×10^7 células $\times \text{dm}^{-3}$, si no ha habido fase muerta.

Este tiempo está dado por la ecuación (85)

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{X}{X_0} = \frac{2.303}{0.00125} \log \frac{3.5 \times 10^7}{5.0 \times 10^5} = 3399.4 \text{ min.}$$

Sin embargo, el crecimiento actualmente tomó (3×24) horas $= (3 \times 24) 60 = 4320$ minutos. Así la duración de la fase muerta es:

$$\begin{array}{r} 4 \ 320.0 \text{ -} \\ 3 \ 399.4 \\ \hline 920.6 \text{ minutos} = 15.3 \text{ horas (respuesta c).} \end{array}$$

Los cálculos realizados se ilustran mediante la Fig. 29.

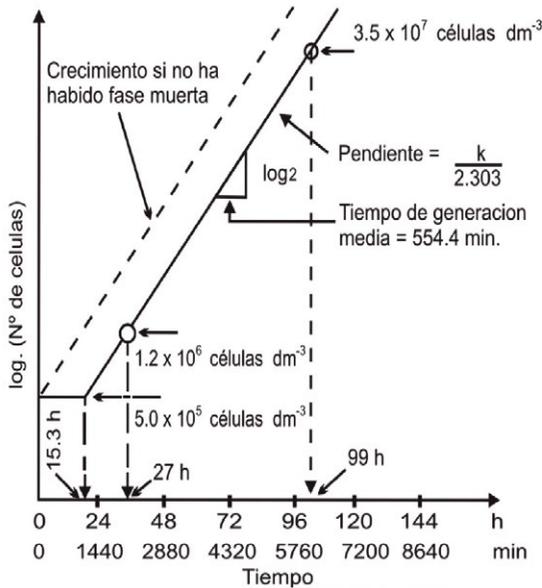


Fig. 29. Representación Gráfica de resultados del problema.

2.12. FACTORES QUE TIENEN INFLUENCIA EN LA ACTIVIDAD BACTERIAL

La actividad metabólica de los microorganismos incluidos en la lixiviación de sulfuros está afectada, considerablemente, por factores ambientales. Entre ellos podemos mencionar: Eh, pH, rH₂, temperatura, presión, concentración de nutrientes, tamaño de partículas o área de superficie del sustrato y otros.

2.12.1. Efecto del medio ambiente

Los límites de la actividad bacterial en el ambiente natural se han estudiado en términos del pH y el potencial de oxidación – reducción. Este último está definido por:

$$Eh = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \log K \quad (88)$$

donde K es la constante de equilibrio de la reacción. La escala Eh se extiende desde +850 a -450 mv. mientras que los rangos de pH de 1.0 a 10.2.

Sin embargo, estos valores no representan los límites extremos, la vida todavía existe fuera de ellos. Una indicación más sensitiva del efecto del ambiente sobre la actividad de los microorganismos está dado por:

$$rH_2 = -\log [a_{H_2}] \quad (89)$$

donde a_{H_2} es la actividad del hidrogeno molecular que puede ser definido de la siguiente ecuación:



A través de la aplicación de la ecuación (88) y la ecuación (89) una relación entre Eh y rH₂ se puede derivar:

$$rH_2 = \frac{Eh}{0.029} + 2pH \quad \text{a } 25^{\circ}C \quad (91)$$

Los valores de rH₂ pueden estar en el rango desde 0 a 41.7 y están directamente relacionados al cambio de energía libre de Gibbs:

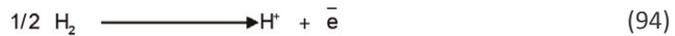
$$\Delta G = -nF \Delta Eh \quad (92)$$

además, ΔG está relacionado a la constante de equilibrio:

$$\Delta G = -RT \log K \quad (93)$$

Los valores de ΔG corresponden a la cantidad máxima de energía que está disponible para los microorganismos en forma de ATP (Adenosine Triphosphate).

2.12.2. Sistema de energía – rH_2



$$1) \quad K = \frac{[H^+]}{[H_2]^{1/2}} \text{ constante de equilibrio} \quad (95)$$

$$\log K = \log [H^+] - 1/2 \log [H_2] \quad (96)$$

$$pH = -\log [H^+] \quad (97)$$

$$rH_2 = -\log [H_2] \quad (98)$$

$$\log K = 1/2 rH_2 - pH \quad (99)$$

Ecuación de Nernst (aplicado sobre la ecuación 94)

$$2) \quad Eh = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln K = 2.3 \frac{1.987 \times 298}{n \times 23060} \log K \quad (100)$$

$$= 0.059 \log K$$

sustituyendo la ecuación (99), en la ecuación (100)

$$Eh = \frac{0.059}{n} (1/2 rH_2 ; -pH) \quad (101)$$

3) Caso General

$$Eh = E^\circ + \frac{0.059}{n} \log K \quad (102)$$

combinado la ecuación (101) y (102):

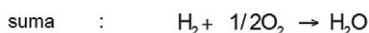
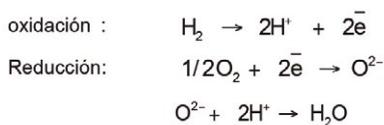
$$E^{\circ} = \frac{0.059}{n} \log K = 0.059 (1/2rH_2 - pH) \quad (103)$$

$$\frac{E^{\circ}}{0.059} + \frac{\log K}{n} = 1/2rH_2 - pH \quad (104)$$

$$rH_2 = \frac{2E^{\circ}}{0.059} + \frac{2}{n} \log K + 2 pH \quad (105)$$

puede ser aplicado a cualquier reacción rédox.

El rH₂ Máximo obtenible para dos electrones



$$\Delta G^{\circ}_{\text{Reacción}} = \sum \Delta G^{\circ}_{\text{prod}} - \sum \Delta G^{\circ}_{\text{react}} = - 56690 \text{ cal mol}^{-1}$$

$$T = 35^{\circ}\text{C} = 308^{\circ} \text{ K} ; \text{ pH} = 2.3$$

$$\Delta G^{\circ}_{\text{react}} = -RT \ln K = -2.3 \times 1.987 \times 308 \log K = 56690$$

$$\log K = \frac{56690}{1406} \approx 40.3$$

$$rH_2 = \frac{2E^{\circ}}{0.059} + \frac{2}{2} \log k + 2pH = 40.3 + 4.6 = 44.9$$

OXIDACIÓN DEL Fe²⁺



$$rH_2 = \frac{2E^{\circ}}{0.059} + \frac{2}{n} \log K + 2 pH$$

$$= \frac{2E^{\circ}}{0.059} + \frac{2}{1} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} + 2 pH$$

So = concentración inicial de Fe²⁺

S = concentración actual de Fe²⁺

$$[Fe^{3+}] = So ; -S \quad [Fe^{2+}] = S$$

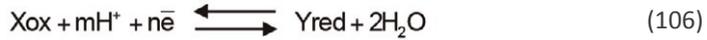
$$E^{\circ} = E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0.77 \text{ volt}$$

$$rH_2 = 2 \times \frac{0.77}{0.059} + 2 \log \frac{So - S}{S} + 2 pH$$

Las concentraciones de Fe^{3+} , Fe^{2+} y el pH deberán reemplazarse en la ecuación

2.12.3. Fundamento teórico sobre reacciones redox

Una reacción electroquímica consiste de un par de reacciones: oxidación y reducción acompañadas por pérdidas o ganancias de electrones. Todas las reacciones de oxidación y reducción pueden ser divididas en medias reacciones indicando el modo de transferencia del electrón. En general, una media reacción se puede expresar como:



y el potencial redox de esta ecuación referido al electrodo estándar de hidrógeno está dado por:

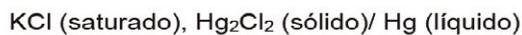
$$E_h = E_h^0 - 0.059 \frac{m}{n} \text{pH} + \frac{0.059}{n} \log \frac{(\text{Ox})^X}{(\text{Red})^Y} \quad \text{a } 25^\circ\text{C} \quad (107)$$

Los términos “Red” y “Ox” pueden representar respectivamente los iones reducidos y oxidados de un par redox en solución con su potencial medido con un electrodo de platino. Cuando un electrodo se comporta reversiblemente; es decir, la reacción es capaz de ocurrir en ambas direcciones, no hay diferencia esencial, en principio, entre su respuesta de electrodo.

Para la medición de potenciales de oxidación – reducción se usan comúnmente un par de electrodos, consistente de un electrodo inerte y un electrodo de referencia.

El Electrodo Inerte: Funciona como un aceptor o donador de electrones a los iones de solución. El platino es el que se usa mayormente como electrodo inerte, aunque el Au, C, Ir, y otros son mencionados en la literatura.

El Electrodo de Referencia: Electrodo saturado de Calomel (SCE) es ampliamente usado para suministrar una F.e.m. conocida.



Electrodo de Primera Clase: Un metal en contacto con sus propios iones en solución.

Electrodo de Segunda Clase: (Electrodo de referencia) Un metal está en contacto con su compuesto insoluble en un electrolito, teniendo el mismo anión que su compuesto insoluble.

En el DIAGRAMA Eh-pH, el potencial está normalmente expresado como potencial de reducción, según la Convención de la International Union of Pure and Applied Chemists:



donde A, B, C y D son solutos iónicos, moléculares o gaseosos. El cambio de la energía libre estándar asociado con esta reacción está dado por:

$$\Delta G = -RT \ln K - nFEh = -RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b a_H^m} - nFEh \quad (109)$$

RT = está expresado en cal g⁻¹ mol⁻¹

F = 23,060 cal volt⁻¹

$$Eh = \frac{\Delta G^\circ}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b a_H^m} + \quad (110)$$

$$Eh = Eh^\circ - \frac{2.3RT}{nF} (\text{mpH}) - \frac{2.3RT}{nF} \log \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (111)$$

Si todas las sustancias excepto el H⁺ están en su estado estándar, el potencial de electrodo se reduce a la simple expresión:

$$Eh = Eh^\circ - \frac{2.3RT}{F} \left(\frac{m}{n} \right) \text{pH} \quad (112)$$

- Así, a temperatura ambiente la pendiente de una línea expresando Eh como una función de pH es: $-0.0591 \left(\frac{m}{n} \right)$
- Si no hay iones hidrógeno en la ecuación (m=0) la pendiente es cero.
- Si hay iones hidrógeno, pero no electrones en la ecuación, la línea es vertical y tiene valor de pH fijo.

Para obtener este pH, la ecuación (109) puede escribirse como (con n=0):

$$\Delta G^\circ = -2.3RT \log \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} - 2.3RT \text{pH} \quad (113)$$

ó

$$\text{pH} = -\frac{\Delta G^\circ}{2.3RT} \quad \text{bajo condiciones estándar} \quad (114)$$

Valores de Eh cuando $n \neq 0$ y valores de pH cuando $n=0$ para condiciones no estándar se puede obtener por elección de un valor apropiado para el término:

$$\frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

Esto generalmente significa seleccionar una concentración para las especies disueltas.

Cuando las actividades de los reactantes y productos (actividades del estado inicial y final) son la unidad:

$$a_A = a_B = a_C = a_D = 1$$

entonces:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln 1 = \Delta G^\circ + 0$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ$$

EJEMPLO:

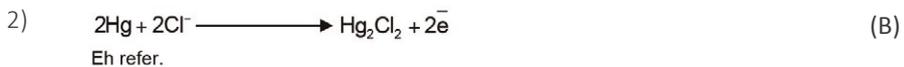
Considerar el sistema de oxidación – reducción para el Fe^{2+} y Fe^{3+} en solución con $[\text{Fe}^{2+}] = 0.001$ y $[\text{Fe}^{3+}] = 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$. La F.e.m. de la celda se puede representar por:



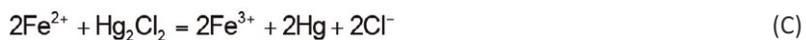
encontrar la F.e.m. de la celda a 25°C .

SOLUCIÓN:

Reacciones de media celda:



Restando (B) de (A) = reacción de la celda total.



$$\text{F.e.m.} = \text{Eh}_{\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}} - \text{Eh}_{\text{ref}} \quad (\text{D})$$

El valor de $E_{\text{href}}=0.245$ a 25°C
 Para la media reacción (A), podemos escribir:

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}} = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}^{\circ} + \frac{0.0591}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (\text{E})$$

Sustituyendo por los valores numéricos:

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}} = 0.771 + 0.0591 \log \frac{0.01}{0.001} = 0.83 \text{ volt} \quad (\text{F})$$

Sustituyendo la ecuación (F) en la ecuación (D)

$$\text{F.e.m.} = 0.83 - 0.245 = 0.585 \text{ volt}$$

2.12.4 Energía libre estándar y la constante de equilibrio

El cambio de energía libre estándar ΔG° es la suma de energías libres de los productos en sus estados estándar menos las energías libres de los reactantes en sus estados estándar.

$$G_{\text{reacción}}^{\circ} = \sum \Delta G_{\text{productos}}^{\circ} - \sum \Delta G_{\text{reactantes}}^{\circ} \quad (115)$$

La energía libre estándar de una reacción está relacionada a la constante de equilibrio:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K \quad (116)$$

donde:

$$K = \frac{a_{\text{C}}^c a_{\text{D}}^d}{a_{\text{A}}^a a_{\text{B}}^b} \quad (117)$$

$$\text{para la reacción: } a\text{A} + b\text{B} \rightleftharpoons c\text{C} + d\text{D} \quad (118)$$

2.12.5 Electrodo de hidrógeno

La energía libre estándar de reacción de la media celda de hidrógeno es cero.



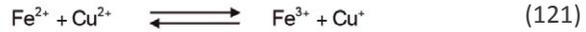
Consecuentemente:

$$\Delta G_{H^+} = \Delta G^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[H_2]^{1/2}}{[H^+]} = 0 \quad (120)$$

Cualquier reacción de oxidación-reducción se puede escribir como dos reacciones de media celda con la media reacción del hidrógeno como la parte reducida u oxidada de dos pares, y el cambio de energía libre estándar atribuido enteramente a la oxidación o reducción de media celda, ignorando la ΔG^0 de los electrones.

EJEMPLO ESPECÍFICO

Considerar la reacción:



Podemos escribir:



$$1) \quad \Delta G^0_{Fe^{3+}} - \Delta G^0_{Cu^{2+}} = \Delta G^0_1 \quad (121-c)$$

$$2) \quad \Delta G^0_{Cu^+} - \Delta G^0_{Cu^{2+}} = \Delta G^0_2 \quad (121-d)$$

$$\Delta G^0_{\text{reacción } 121} = \Delta G^0_1 + \Delta G^0_2 \quad (122)$$

2.12.6 Energía libre de reacciones y mediciones de voltaje

Suponer que nosotros tenemos un electrodo de cobre puro sumergido en una solución conteniendo iones cúpricos con actividad 1, y un electrodo de hidrógeno consistente de un electrodo de platino inerte sumergido en una solución de iones hidrógeno con actividad 1, y saturado con gas H_2 a una presión de 1 atm (Fig. 30).

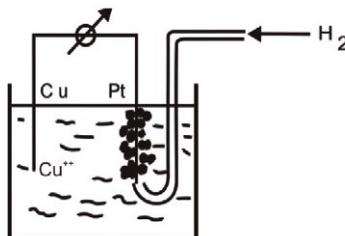


Fig. 30. Sistema para medir voltaje entre dos electrodos.

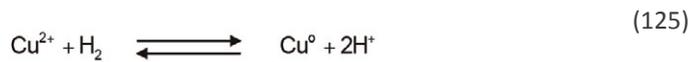
Si se conectan los electrodos, los electrones fluirán a través del circuito. El cobre será depositado en el electrodo de cobre, según se muestra en la siguiente reacción:



y en el electrodo de H_2 , el hidrógeno liberará electrones para llegar a ser H^+ :



así la reacción total será:



El voltaje entre los electrodos se puede medir al principio del proceso antes de que haya ocurrido cualquier cambio sensible en las actividades. Éste es 0.337 volt. Según cómo la reacción procede hacia el equilibrio, el voltaje disminuye y en el equilibrio llegará a ser cero.

Así, al principio de la reacción los potenciales correspondientes son medidos a las condiciones estándar con todas las sustancias a actividad 1. Al final, el voltaje desaparece cuando el cambio de energía libre llega a ser cero. Esto sugiere una relación entre el voltaje y el cambio de energía libre estándar, el cual es:

$$\Delta G^{\circ} = -n F E h^{\circ} \quad (126)$$

Se sabe también que:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K \quad (127)$$

de modo que podemos escribir:

$$\Delta G^{\circ} = -nF E h^{\circ} = -RT \ln K \quad (128)$$

y de aquí:

$$E h^{\circ} = + \frac{RT}{nF} \ln K \quad (129)$$

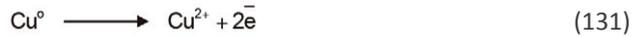
EJEMPLO:

Considerar el electrodo estándar del ión Cu/Cu^{2+} , su voltaje medido contra el electrodo estándar de H_2 es 0.337 volt. a 25°C (298.15°K) y donde 2 electrones son incluidos.



$$\Delta G^\circ = -nF E_h^\circ = 2 \times 23,060 \times 0.337 = 15.5 \text{ k cal}$$

Para la reacción:



Podemos escribir:

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{Cu}^{2+}}^\circ - \Delta G_{\text{Cu}^0}^\circ &= \Delta G_{\text{reacción}}^\circ \\ 15.53 - 0 &= 15.53 \text{ kcal} = \Delta G_{\text{reacción}}^\circ \end{aligned} \quad (132)$$

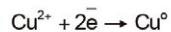
Para una reacción generalizada:

$$\begin{aligned} a\text{A} + b\text{B} &\rightleftharpoons c\text{C} + d\text{D} \\ \Delta G &= \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_{\text{C}}^c a_{\text{D}}^d}{a_{\text{A}}^a a_{\text{B}}^b} \\ \Delta G^\circ &= -nF E_h^\circ \\ E_h &= E_h^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{C}}^c a_{\text{D}}^d}{a_{\text{A}}^a a_{\text{B}}^b} \text{ Ecuación de Nernst} \end{aligned}$$

Ejemplo:

Consideremos $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+} // \text{H}^+ (\text{H}_2) \text{Pt}$, donde la actividad del Cu^{2+} no es una unidad.

Podemos escribir:



$$E_h = E_h^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^0]}$$

luego reemplazando los valores de las constantes a 25°C .

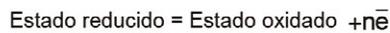
$$E_h = E_h^\circ + \frac{0.0591}{n} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^\circ]}$$

si el potencial medido es 0.1 volt., la actividad del Cu° es 1, el número de electrones incluido es 2, entonces tendremos:

$$0.1 = 0.337 + \frac{0.0591}{2} \log [\text{Cu}^{2+}]$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-8.03} \text{ mol dm}^{-3}$$

En general, la reacción de media celda para todos los sistemas de oxidación – reducción se puede escribir como:



el potencial de media celda correspondiente es:

$$E_h = E_h^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Estado oxidado}]}{[\text{Estado reducido}]}$$

El electrodo de referencia simplemente actúa como una media celda de potencial constante (a temperatura constante) y la F.e.m. de la celda total está dado por:

$$\text{F.e.m.}_{\text{celda}} = E_{h \frac{\text{estado reducido}}{\text{estado oxidado}}} - E_h \text{ referencia}$$

2.12.7 Diagrama Eh – pH

Los diagramas originales de esta clase fueron desarrollados por Marcel Pourbaix para definir la termodinámica de sistemas de corrosión (M. Pourbaix: Atlas de Equilibrio Electroquímico en solución acuosa; Pergamon Press, London 1966). Desde entonces, Garrells y Christ (R. Garrells and C.L. Christ: Solution, Minerals and Equilibria; Harper and Row, 1967) han confeccionado diagramas similares desde un punto de vista geológico. Los geólogos están interesados con las condiciones bajo las cuales los minerales son formados y depositados a partir de soluciones o sistemas hidrotermales. Estos diagramas también son útiles en la discusión y entendimiento de problemas relacionados a la lixiviación bacterial.

Baas Beching et, al (J. Geol.; 68 (3), 243-284- (1960)) definió los límites de sistemas biológicos en términos de los diagramas Eh- pH.

ORGANISMOS	LIMITES DE pH	LIMITES DE Eh (mV)
Algas	1.20 - 12.6	+ 630-220
SO ₄ ⁻² reducers	4.15 - 9.92	+ 115-450
Purple bacteria	4.92 - 9.75	+ 328-230
Thiobacteria	1.00 - 9.20	+ 885-190
Green bacteria	6.15 - 9.78	+ 7-293
Iron bacteria	2.00 - 8.90	+ 850+ 60
Demitrifiers	6.20 - 10-20	+ 665-205

MEDICIÓN DE Eh

Pt/Ox especies //KCl_(s), Hg₂Cl₂/Hg
Red

$$Eh_{\text{sis.}} = -Eh_{\text{medido}} + 0.245 \quad \text{a} \quad 25^{\circ}\text{C}$$

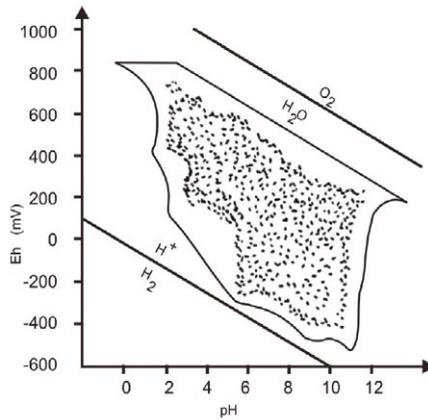


Fig. 31. Distribución de la medición Eh-pH de organismos importantes geológicamente.

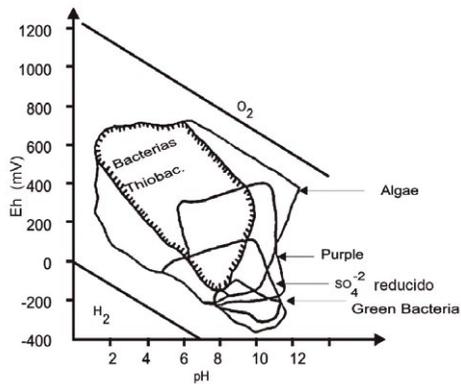


Fig. 32. Áreas aproximadas de actividad de microorganismos, Diagrama Eh-pH

CONSTRUCCIÓN DE LOS DIAGRAMAS Eh-pH

La estabilidad del agua se puede expresar como una función de las presiones parciales del hidrógeno y oxígeno, obteniendo la constante de equilibrio para la reacción:



Límite superior de estabilidad del agua

El límite superior de estabilidad del agua puede ser determinado según el equilibrio entre el H_2O y O_2 a 1 atm de presión. La siguiente reacción se puede usar para este propósito:



luego podemos escribir:

$$\text{Eh} = \text{E}_h^\circ + \frac{0.0591}{4} \log \frac{P_{\text{O}_2} [\text{H}^+]^4}{[\text{H}_2\text{O}]^2} \quad (135)$$

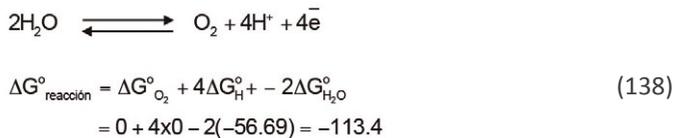
$P_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$,; $[\text{H}_2\text{O}]^2$ es la actividad del agua pura =1

$$\text{Eh} = \text{Eh}^\circ + \frac{0.0591}{4} \log [\text{H}^+]^4 \quad (136)$$

sustituyendo:

$$\begin{aligned} -\log [\text{H}^+] &= \text{pH} \\ \text{Eh} &= \text{Eh}^\circ - 0.0591 \text{ pH} \end{aligned} \quad (137)$$

Por consiguiente, el equilibrio entre el agua y el oxígeno a una presión parcial de 1 atm es una línea recta en un ploteo Eh-pH con pendiente =-0.0591 y tiene una intersección con el eje Eh igual a Eh° . Para obtener el valor numérico de Eh° para la reacción 134, la energía libre estándar se obtiene y se expresa a partir de:



de modo que:

$$Eh^\circ = -\frac{\Delta G^\circ_{\text{reacción}}}{n F} = -\frac{-113.4}{4 \times 23.06} = +1.23 \text{ volt} \quad (139)$$

La ecuación final para el límite superior de estabilidad del agua es:

$$Eh = +1.23 - 0.0591 \text{ pH} \quad (140)$$

para una presión parcial de oxígeno diferente de 1 atm. podemos usar la siguiente ecuación:

$$Eh = 1.23 + \frac{0.0591}{4} \log P_{O_2} - 0.0591 \text{ pH} \quad (141)$$

a $P_{O_2} = 1 \text{ atm}$, el segundo término en la ecuación (141) desaparecerá. Por consiguiente, los contornos isobáricos del oxígeno sobre un diagrama Eh-pH (O_2 en equilibrio con agua) son líneas rectas paralelas con una pendiente de -0.0591 volt/pH.

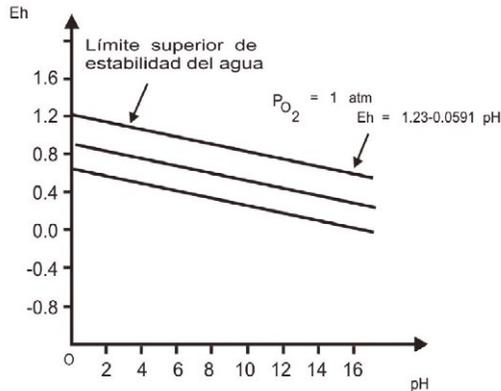


Fig. 33. Límite superior de estabilidad del agua

Límite inferior de estabilidad del agua

A causa de la reacción:



La presión parcial del hidrógeno también es fijada si la del oxígeno es estipulado, así los contornos de P_{H_2} son también líneas rectas con la misma pendiente. Sin embargo, valores para P_{H_2} también se pueden derivar escribiendo la reacción de media celda:



Esta media celda no incluye agua líquida pero su presencia está implícita en la forma H^+_{aq} . La ecuación Eh es:

$$Eh = Eh^\circ + \frac{0.0591}{2} \log \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}} \quad (143)$$

sustituyendo $-pH = \log[H^+]$

$$Eh = Eh^\circ - \frac{0.0591}{2} \log P_{H_2} - 0.0591 \text{ pH} \quad (144)$$

el valor numérico de Eh° se obtiene calculando $\Delta G^\circ_{reacción}$ y sustituyendo en la relación:

$$Eh^\circ = \frac{\Delta G^\circ_{reacción}}{n F} \quad (145)$$



$$\Delta G^\circ_{reacción} = 2\Delta G^\circ_{H^+} + -\Delta G^\circ_{H_2} = 0 - 0 = 0 \quad (146)$$

$$Eh^\circ = - \frac{0}{2 \times 23060} = 0.0$$

puesto que $Eh^\circ=0$ la ecuación final es:

$$Eh = - \frac{0.0591}{2} \log P_{H_2} - 0.0591 \text{ pH} \quad (147)$$

La ecuación (147) puede ser usada, para trazar líneas sobre el diagrama E_h -pH para cualquier presión de H_2 elegido. A $P_{H_2} = 1 \text{ atm}$, el primer término de la ecuación (147) se reduce a cero y podemos escribir:

$$Eh = -0.0591 \text{ pH}. \text{ Este describe el límite inferior de estabilidad del agua} \quad (148)$$

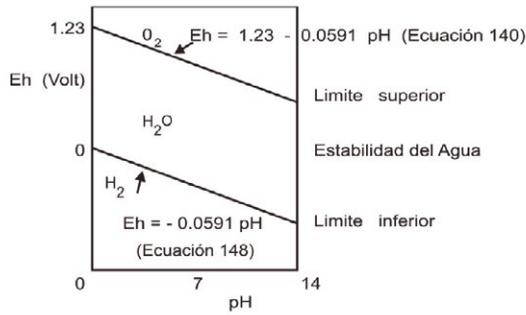
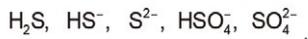


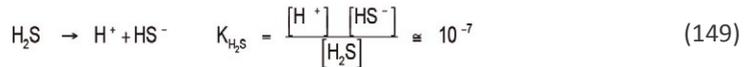
Fig. 34. Límites de estabilidad del agua.

DRIAGRAMA Eh-pH PARA ESPECIES DE AZUFRE

En esta presentación vamos a usar sólo las especies estables de azufre:



La disociación del H_2S como una función de pH:



$$\log \frac{[\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = -7.0 + \text{pH}$$



$$K_{\text{HS}^-} = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} \cong 10^{-14} \quad (150)$$

$$\log \frac{[\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = -14 + \text{pH}$$

cuando $[\text{H}_2\text{S}] = [\text{HS}^-] \longrightarrow K_{\text{H}_2\text{S}} = [\text{H}^+] = 10^{-7}$ y (151)

cuando $[\text{HS}^-] = [\text{S}^{2-}] \longrightarrow K_{\text{HS}^-} = [\text{H}^+] = 10^{-14}$ (152)

de manera que los límites entre estas especies son líneas verticales a $\text{pH} = 7$ y 14 .

Similarmente, la oxidación de H_2S a pH constante producirá HSO_4^- y SO_4^{2-} . Las reacciones y ecuaciones correspondientes de Eh son:



$$\text{Eh} = \text{Eh}^\circ + \frac{\text{RT}}{\text{nF}} \ln \frac{[\text{HSO}_4^-] [\text{H}^+]^9}{[\text{H}_2\text{S}] [\text{H}_2\text{O}]^4} \quad (154)$$

sustituyendo y resolviendo la ecuación (154) se obtiene:

$$\text{Eh} = 0.290 - 0.066 \text{ pH} + 0.0074 \log \frac{[\text{HSO}_4^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} \quad (155)$$



$$\text{Eh} = 0.303 - 0.074 \text{ pH} + 0.0074 \log \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} \quad (157)$$



$$\text{Eh} = 0.252 - 0.066 \text{ pH} + 0.0074 \log \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HS}^-]} \quad (159)$$



$$\text{Eh} = 0.148 - 0.0591 \text{ pH} + 0.0074 \log \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{S}^{2-}]} \quad (161)$$

Cuando las especies de azufre son iguales, es decir si $[\text{S}^{2-}] = [\text{SO}_4^{2-}]$, el término que contiene especies de azufre en las ecuaciones de Eh llega a ser cero. De modo que las líneas pueden ser trazadas solamente como funciones de Eh y pH, las cuales son límites entre las especies dominantes.

El límite entre HSO_4^- y SO_4^{2-} se obtiene de la reacción:



$$\frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} = \frac{K_{\text{HSO}_4^-}}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-1.9}}{[\text{H}^+]} \quad (163)$$

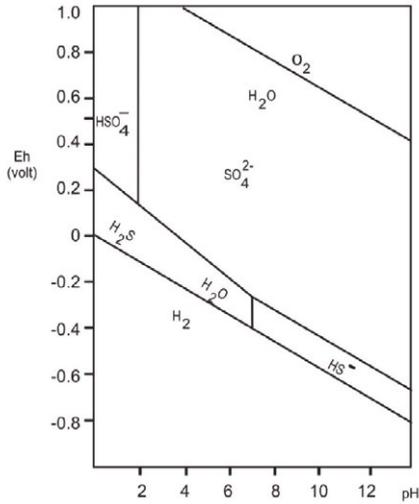
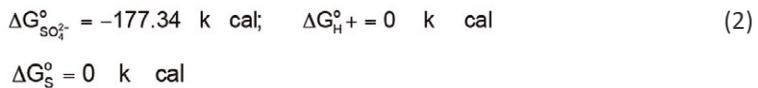
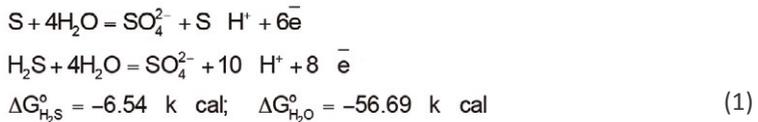


Fig. 35. Distribución de equilibrio de especies de azufre en agua a 25°C y 1 atm de presión total

EJEMPLO DE CÁLCULOS:

Dado:



Demostrar el desarrollo de una ecuación Eh completa para cada una de las 2 reacciones dadas:

SOLUCIÓN

$$S + 4H_2O = SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^-$$

$$\Delta G_{\text{reacción}}^\circ = (-177.34 + 0) - (0 + 4(-56.69)) = 49.42 \text{ k cal}$$

$$Eh^\circ = -\frac{\Delta G_R^\circ}{nF} = -\frac{49.42}{6 \times 23,060} = -0.357 \text{ volt}$$

$$Eh = Eh^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[SO_4^{2-}][H^+]^8}{[S][H_2O]^4} = Eh^\circ + \frac{2.3RT}{nF} \log[H^+]^8 + \frac{2.3RT}{nF} \log[SO_4^{2-}]$$

$$Eh = Eh^\circ - \frac{2.303 \times 1.987 \times 298 \times 8}{6 \times 23,060} \text{ pH} + \frac{2.303 \times 1.987 \times 298}{6 \times 23,060} \log[SO_4^{2-}]$$

$$Eh = Eh^\circ - 0.0788 \text{ pH} + 0.00986 \log [\text{SO}_4^{2-}]$$



$$\Delta G_{\text{reacción}}^\circ = \sum (\Delta G_{\text{SO}_4^{2-}}^\circ + 8\Delta G_{\text{H}^+}^\circ) - (\Delta G_{\text{S}}^\circ + 4\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ)$$

$$= (-177.44 + 8 \times 0) - (0 - 4 \times 56.69)$$

$$= 49.42 \text{ k cal}$$

$$\Delta G_{\text{R}}^\circ = -nFEh^\circ$$

$$Eh^\circ = -\frac{\Delta G_{\text{R}}^\circ}{nF} = \frac{49.42}{6 \times 23,069} = 0.3572 \text{ volt}$$

$$Eh = 0.3572 - 0.0788 \text{ pH} + 0.00986 \log [\text{SO}_4^{2-}] \text{ respuesta (a)}$$



$$Eh = Eh^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}^+]^{10}}{[\text{H}_2\text{S}][\text{H}_2\text{O}]^4} = Eh^\circ - \frac{RT \times 10 \text{pH}}{2.303 nF} + \frac{RT}{nF} \frac{2.303}{2.303} \log \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]}$$

$$Eh = Eh^\circ - \frac{1.987 \times 298 \times 10}{2.303 \times 8 \times 23,060} \text{pH} + \frac{1.987 \times 298}{2.303 \times 8 \times 23,060} \log \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]}$$

$$Eh = Eh^\circ - 0.0739 \text{ pH} + 0.0074 \log \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]}$$

$$\Delta G_{\text{reacc.}}^\circ = \sum (\Delta G_{\text{SO}_4^{2-}}^\circ + 10\Delta G_{\text{H}^+}^\circ) - \sum (\Delta G_{\text{H}_2\text{S}}^\circ + 4\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ)$$

$$= -177.34 - (-6.54 + 4 - 56.6)$$

$$= 55.69 \text{ k cal}$$

$$\Delta G_{\text{R}}^\circ = -nFEh^\circ; \quad Eh^\circ = -\frac{\Delta G_{\text{R}}^\circ}{nF} = -\frac{55.69}{8 \times 23,060}$$

$$= -0.3019 \text{ volt}$$

$$Eh = -0.3019 - 0.0739 \text{pH} + 0.0074 \log \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} \text{ respuesta (b)}$$

2.12.8. Efecto de la temperatura

La temperatura óptima para el T. Ferrooxidans está en el rango de 25 a 45 °C. Para la oxidación del hierro ferroso la temperatura fluctúa entre 28 a 36 °C y para la oxidación del sulfuro metálico es 35 °C.

La oxidación biológica de sulfuros metálicos por el T. Ferrooxidans cesa alrededor de 50 °C y a mayor temperatura solo ocurre una oxidación química.

Una temperatura mínima no ha sido establecida para el crecimiento del T. Ferrooxidans, pero generalmente se acepta que la actividad bacterial cesa en el punto de congelación del medio de cultivo.

El rango de temperatura para el crecimiento y reproducción de diferentes microorganismos se extiende desde -18 a sobre 100 °C (ver clasificación de bacterias según su temperatura de crecimiento).

Algunas especies de organismos psychrophílicos se multiplican a temperatura debajo de -5 °C.

El rasgo principal que distingue a los organismos psychrophílicos es su habilidad de crecer a temperaturas menores que 0 °C.

CLASIFICACIÓN DE LAS BACTERIAS DE ACUERDO A SU TEMPERATURA DE CRECIMIENTO

SICRÓFILOS: Crecen bien a 0°C

MESÓFILOS: La mayoría de las bacterias comúnmente estudiadas son mesofílicas. Éstas son activas en el rango de temperatura de 10 a 50 °C y tienen temperaturas óptimas entre 20 a 35 y 45 °C. el Thiobacillus Thiooxidans y el Thiobacillus Ferrooxidans pertenecen a este grupo de microorganismos.

TERMÓFILOS: Las bacterias termófilas prefieren temperaturas de 40 a 120 °C, que son intolerables por la mayoría de formas de vida animal. Las células vegetativas de mesófilo que no forman esporas mueren generalmente dentro de unos cuantos minutos a 60 °C. La mayoría de otras formas de vida también mueren a esta temperatura.

Las termófilas poseen obviamente proteínas raras o una situación físico-química rara que permite y favorece la actividad fisiológica a temperaturas que denaturan las proteínas y otros organismos. La temperatura óptima de varias enzimas de organismos termofílicos está en el rango de 40 a 120 °C.

Entre ellos podemos mencionar a las siguientes:

- Sulfo bacillus acidocaldarius 55 – 85 °C
- Sulfolobus como Termophile 45 – 80 °C
- Sulfo bacillus thermosulfidoxidans 50 – 120 °C
- Thiobacillus como TH3 45 – 70 °C
- Archaeobacteria 85 – 110 °C
- Pyrodictum Accultum 70 – 110 °C

La baja temperatura no necesariamente destruye a la bacteria. La multiplicación cesa debajo de la temperatura mínima de crecimiento pero los organismos pueden permanecer viables en tal condición, frecuentemente, durante largos períodos. El crecimiento y multiplicación pueden reanudarse cuando la temperatura nuevamente se eleva al rango normal.

La resistencia de la bacteria a la baja temperatura provee un medio de preservación de muchas especies para largos períodos sin la necesidad de transferencias frecuentes.

La forma de la curva de la Fig. 36 es típica para la dependencia de la temperatura de las velocidades de reacción biológica.

El coeficiente de temperatura Q_{10} se puede expresar como:

$$Q_{10} = \left[\frac{V_2}{V_1} \right]^{\frac{10}{T_2 - T_1}} \quad (164)$$

donde T_1 y T_2 son temperaturas en $^{\circ}\text{K}$ y V_1 y V_2 , son las velocidades de reacción apropiada.

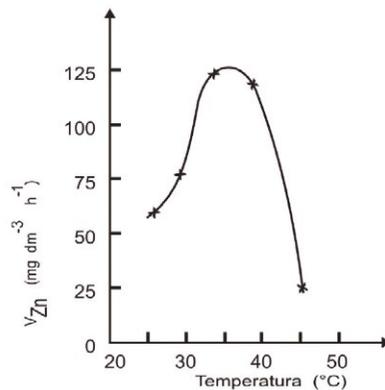


Fig. 36. Efecto de la temperatura sobre la velocidad de extracción del zinc a pH 2.5 y densidad de pulpa (concentrado de flotación de un sulfuro de zinc) 5.3 %: T. Ferrooxidans.

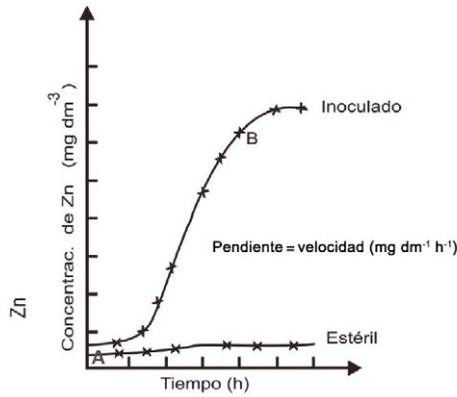


Fig. 37. Curvas típicas de lixiviación

El coeficiente de temperatura para muchas reacciones químicas es como 2; es decir, la velocidad de reacción aproximadamente se duplica por cada 10 °C de aumento en temperatura.

La energía de activación ($-\Delta E_a$) se puede determinar a partir de la ecuación de Arrhenius.

$$K = A \exp (\Delta E_a / RT) \quad (165)$$

donde A es el factor de frecuencia y K es la constante de velocidad de reacción. A menudo K es reemplazado por V. (Fig. 38)

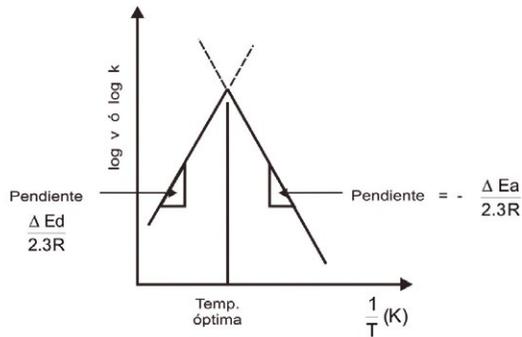


Fig. 38. Ploteo Arrhenius

$-\Delta E_a$ = Denaturación de energía (muerte térmica)

$$\log k = \log A - \frac{\Delta E_a}{2.3RT} \quad (166)$$

“A” puede ser determinado de la intersección con el eje log K (o log V).

En cuanto al efecto de la temperatura hay 2 factores a ser considerados:

- a) El aumento usual en la velocidad de reacción con un aumento en la temperatura (activación).
- b) Un aumento en la velocidad de muerte térmica de microorganismos (inactivación o desactivación) debido a la denaturación de proteínas para la bacteria.

Esta reacción de denaturación conduce a un decaimiento en la actividad biológica y, según la temperatura, aumenta la denaturación y llega a ser mucho más rápida que la oxidación del sulfuro, hasta que ocurra la muerte térmica de los microorganismos.

TABLA - 4. Comparación de valores de Q_{10} , ΔE_a y ΔE_d , para la oxidación de diferentes substratos por el T. Ferrooxidans.

SUBSTRATO	°C	Q_{10}	ΔE_a	ΔE_d
ZnS	25-30	2.0	12.0	-
Cu ₂ S	25-30	2.4	16.3	-
CuS	25-30	1.9	11.7	-
FeSO ₄	23-32	1.8	13.9	-
FeSO ₄	40-45	-	-	53.3
CuS	40-45	-	-	55.5
Cu ₂ S	40-45	-	-	61.5

La fisiología de las Termófilas no ha sido completamente investigada. Algunas modificaciones deben ocurrir en el sistema de enzima para prevenir la fácil denaturación o para vencer los efectos de esta inactivación. Aparentemente hay 2 métodos distintos de controlar los efectos térmicos:

- a) Algunos organismos tienen un conjunto particular de enzimas, los cuales son simplemente más resistentes a altas temperaturas (tienen una ligazón fuerte de hidrógeno para prestar mayor estabilidad térmica a las proteínas).
- b) Algunos organismos compensan la denaturación normal de enzimas por el calor; es decir, requieren de cierta temperatura para sintetizar las proteínas con mayor velocidad.

MUERTE EN FRÍO

La muerte en frío ocurre debajo del punto de congelación. La formación de cristales de hielo dentro de la célula causa varios efectos:

- a) El daño físico de los cristales de hielo a las enzimas pueden causar daños irreversibles a las membranas de lipoproteínas.
- b) La remoción del agua activa por congelamiento causa concentración de los electrolitos y metabolitos por encima del rango normal fisiológico.

LA RADIACIÓN Y SUS EFECTOS BIOLÓGICOS

La existencia de vida es también dependiente de las radiaciones naturales que existen en el medio ambiente.

La radiación se puede clasificar en: natural, ionizado, ultravioleta y laser.

Estudios más recientes indican que la radiación puede ser dividida en emisiones corpusculares, tales como:

- Partículas Beta
- Protones
- Deutrones
- Partículas Alfa
- Neutrones
- Radiaciones electromagnéticas.

TABLA - 5
RADIACIONES EN EL AMBIENTE

RADIACIÓN	ELECTROMAGNÉTICA	
Cósmica	: λ = Variable	
Rayos Gamma	: = 6×10^{-11}	a 2×10^{-8} cm
Rayos X	: = 3×10^{-10}	a 2×10^{-6} cm
Rayos ultravioletas	: = 8×10^{-7}	a 4×10^{-5} cm
Rayos visibles	: = 3.5×10^{-5}	a 8×10^{-5} cm
Rayos infrarrojos	: = 8×10^{-5}	a 3×10^{-2} cm
Ondas de radio	: = 8×10^{-2}	a 5×10^6 cm
Ondas eléctricas	: = 1×10^6	a 6×10^{12} cm
CORPUSCULAR		
Partícula	: Pesado; partícula+; contiene 2 neutrones + 2 protones	
Partícula β^+ ó β^-	: Partícula fundamental de ambos + o -	
Deutrón (d)	: Conteniendo partícula+, 1 neutrón y 1 protón.	
Electrón (e ⁻)	: Masa muy pequeña, partícula fundamental -	
Positrón (e ⁺)	: Masa muy pequeña, partícula fundamental +	
Protón (p)	: Peso atómico de $\cong 1$, carga positiva.	
Neutrón (n)	: Partícula neutra de peso atómico de $\cong 1$.	

Las partículas con capacidad penetrante en la célula, por ejemplo, son dependientes del peso y carga, así como de la velocidad con la cual la partícula se está moviendo. La capacidad penetrante y la propiedad de inducción – potencial de ionización están directamente relacionadas a los efectos biológicos.

La onda electromagnética tiene 2 componentes que vibran a 90°, una a partir de la otra. Estos dos, elementos magnéticos y eléctricos, vibran en la fase y oscilan cerca de un valor promedio negativo. La frecuencia de oscilación y la longitud de onda determinan la energía de la onda.

Como la luz, todas las ondas electromagnéticas muestran ondas y fenómenos de partícula. La clasificación de las ondas electromagnéticas de acuerdo a su importancia biofísica es:

- Región infrarroja
- Región visible
- Región ultravioleta (fotoquímica)
- Región de ionización

El *T. Ferrooxidans* es sensible a la radiación y los mejores resultados para su crecimiento se obtienen bajo oscuridad.

La luz ultravioleta puede resultar en mutación y muerte para estos microorganismos.

2.12.9 Efecto del sustrato

La Fig. 39 representa una curva típica del efecto de la densidad de pulpa (concentración del sustrato):

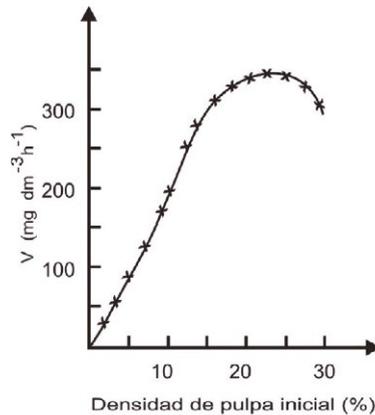


Fig. 39. Curva típica del efecto de la densidad de pulpa

$$DP = \frac{\text{peso de pulpa}}{\text{volumen de pulpa}} = \text{g cm}^{-3}$$

$$DP = \frac{\text{Peso de mineral} \times 100}{\text{peso de mineral} + \text{peso de líquido}} = (\%)$$

DP = Densidad de pulpa

A bajas densidades de pulpa la velocidad de extracción es directamente proporcional a la densidad de pulpa, pero a mayores densidades de pulpa la velocidad llega a ser independiente de esta variable. Así a mayores valores de densidad de pulpa la velocidad de extracción disminuye.

- I: A concentraciones bajas de sustrato la velocidad de extracción está limitada por la cantidad de sustrato disponible (considerando como sustrato el ZnS); es decir, la velocidad de crecimiento de la bacteria está limitada por la disponibilidad de fuente de energía.
- II: A densidades de pulpa mayores hay un exceso de fuente de energía y de la velocidad de crecimiento bacteriana. Por lo tanto, la velocidad de extracción del zinc se ve limitada por otros factores.

Al respecto, la velocidad de transferencia del gas (O_2 y CO_2) se podría haber reducido y por lo tanto podría llegar a ser limitante. Las concentraciones altas de zinc (concentración de producto) pueden llegar a ser tóxico a los microorganismos.

Aumentando la presión parcial de CO_2 en el aire durante la aireación los siguientes cambios han sido obtenidos. (Fig. 40).

Con aire normal (0.03% CO_2) la velocidad de extracción aumentó linealmente con el incremento de la densidad de pulpa hasta cerca del 10%. Esto implica que debajo de esta densidad de pulpa, el crecimiento y, por lo tanto, la disolución de zinc están limitados por la disponibilidad de sustrato (ZnS). Puesto que el enriquecimiento de aire con varios niveles de CO_2 extiende la parte lineal de la curva en la Fig. 40. Se puede concluir que con aire normal la concentración de fuentes de carbono (CO_2) llega a ser limitante alrededor de 10% de densidad de pulpa.

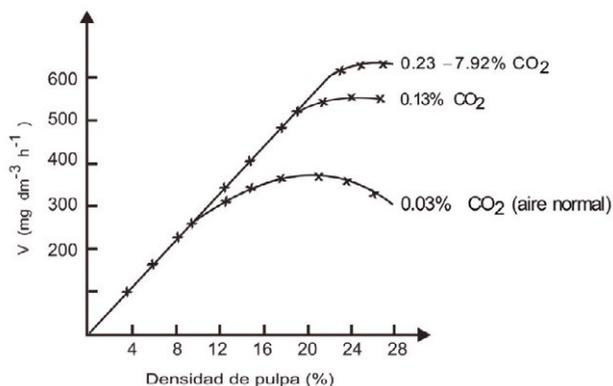


Fig. 40. Efecto de la densidad de pulpa y el CO_2 .

A mayores concentraciones de CO_2 en el aire, las cuales conducen a mayor disponibilidad de CO_2 en el medio líquido, permitan que se extienda la porción lineal de la curva a una densidad de pulpa de como 20%. Sin embargo, aumentando la densidad de pulpa más allá de 20%, y la concentración de CO_2 más allá de 0.23% no es efectivo como para incrementar la velocidad de lixiviación. Algunos otros factores, tales como la concentración de zinc en solución y otros todavía no identificados, estarían limitando la velocidad de extracción del zinc.

La influencia de la densidad de pulpa y la molienda de un concentrado de flotación de Chalcopirita sobre la actividad del *T. Ferrooxidans* se muestra en la Fig.41.

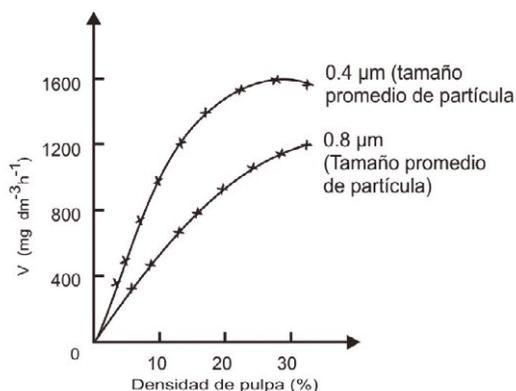


Fig. 41. Efecto de la densidad de Pulpa y la molienda

Se puede observar que velocidades mayores se obtienen con las fracciones de tamaño más pequeños. La velocidad más alta de extracción de cobre lograda fue con $1650 \text{ mg dm}^{-3} \text{ h}^{-1}$, la cual fue obtenida con una densidad de pulpa de 25%. Los experimentos que se muestran en la Fig. 41 fueron llevados a cabo a pH de 2.3 y temperaturas de $35 \text{ }^\circ\text{C}$ con aire normal suministrado por aireación. La forma de las curvas de la Fig. 41 son similares a los mostrados en las Fig. 39 y 40.

Las extracciones finales (Cu , mg dm^{-3} ó %) después de 7 días de lixiviación se muestran en las Fig. 42 A y 42 B, respectivamente

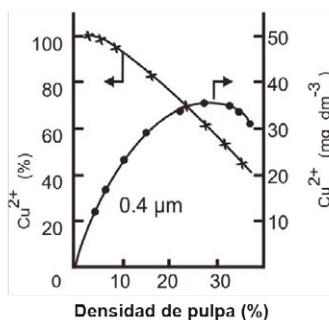


Fig. 42a.

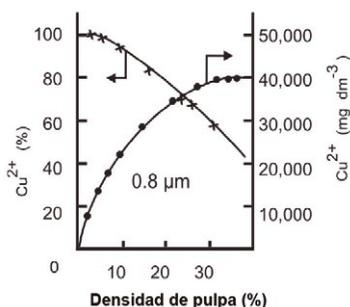
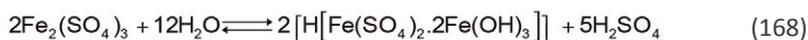


Fig. 42b. Extracción de cobre a diferentes tamaños de partícula.

En general, a densidades de pulpa menores la extracción de Cu es casi completa. A densidades de pulpa más altas, después que la concentración del ión férrico alcanza su nivel de saturación, parcialmente se hidroliza y precipita como un sulfato férrico básico del tipo Jarosita. La extracción de cobre está dada por la siguiente reacción:



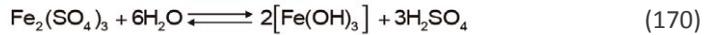
y la formación de Jarosita por:



El protón puede ser reemplazado por NH_4^+ , K^+ , Pb^{2+} ,...; y se determinó que la Jarosita interfiere con la actividad bacteriana por cubrir la superficie de la chalcopirita que no ha reaccionado.

También es posible que la concentración alta de ión cúprico ($40\text{-}50\text{ g dm}^{-3}$) actúe como un inhibidor y contribuya a la reducción de la actividad bacterial.

La hidrólisis del hierro también incluye las reacciones:



Las reacciones de hidrólisis mencionadas remueven hierro de la solución y producen ácido sulfúrico. La concentración de hierro férrico total remanente en solución es una función de la constante de solubilidad de los hidróxidos, de la actividad del ión hidrógeno y de la concentración del ión sulfato.

$$\text{Fe}_{\text{tot}} = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}(\text{OH})^{2+}] + [\text{Fe}(\text{OH})_2^+] + [\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}] + [\text{Fe}(\text{SO}_4)^+] + [\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \quad (171)$$

La química del hierro en la lixiviación microbiológica de los sulfuros metálicos ha sido muy poco estudiada e investigaciones adicionales deben efectuarse para ganar un mejor entendimiento del rol de hierro en estos procesos.

El efecto de la precipitación del hierro se elimina parcialmente por remolienda del residuo lixiviado para liberar el sustrato.

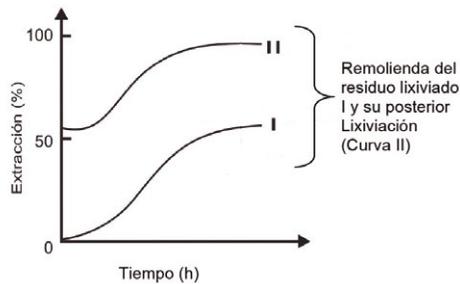


Fig. 43. Lixiviación del residuo lixiviado previamente sometido a remolienda.

DIAGRAMA DE FLUJO PARA LA EXTRACCIÓN DE COBRE MEDIANTE LIXIVIACIÓN BACTERIANA

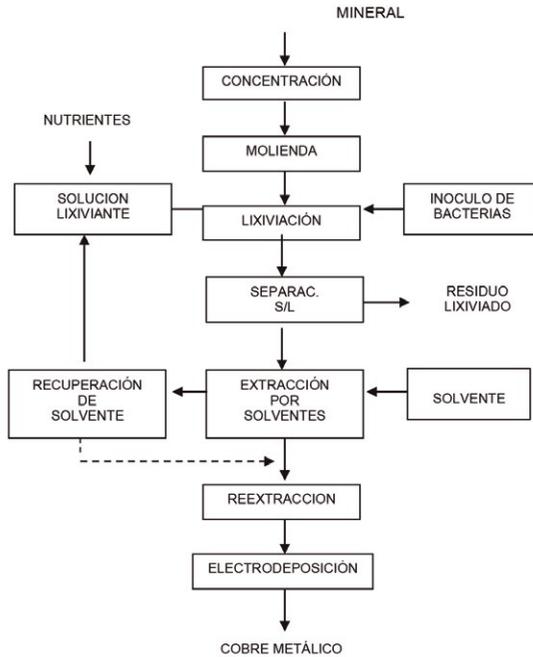


Fig. 44. Presentación esquemática de un proceso de lixiviación bacteriana para la extracción de cobre a partir de un concentrado de flotación sometido a molienda.

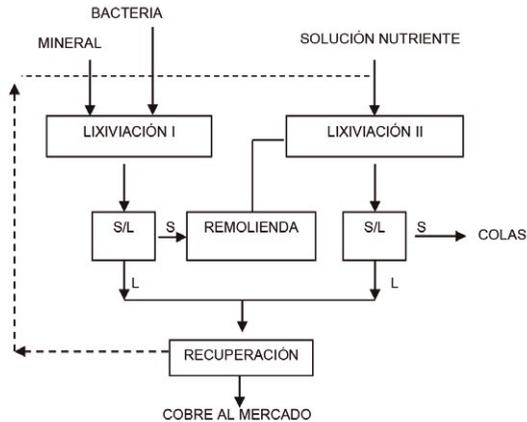


Fig. 45. Proceso de lixiviación cíclica continua generalizado para la extracción de cobre a partir de concentrados de sulfuros de cobre.

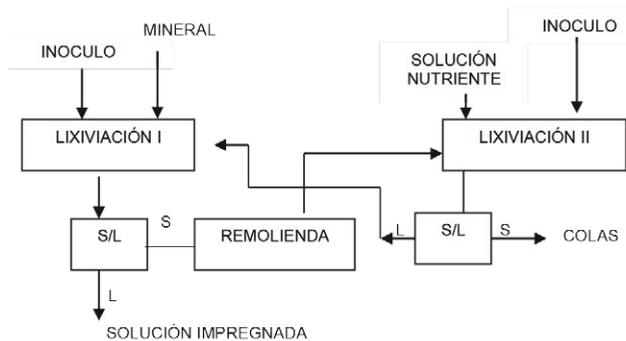


Fig. 46. Sistema de lixiviación en contracorriente.

2.12.10 Efecto del pH

La oxidación biológica del ión ferroso y de los sulfuros incluye movimiento de iones hidrógeno, así como de electrones. Por lo tanto, el pH tiene un efecto definido sobre el metabolismo de las bacterias.

La influencia del pH sobre la actividad del *T. Ferrooxidans* ha sido estudiada por la mayoría de investigadores en el rango de 1 a 5. Fue reportado que los valores óptimos de pH están situados entre 2.3 y 2.5 para la chalcopirita, sulfuro de zinc, covelita y fierro ferroso.

El carácter acidófilo del *T. Ferrooxidans* es compartido por un buen número de microorganismos. Sin embargo, no hay datos disponibles para indicar las interacciones que pueden existir entre dichos microorganismos y el *T. Ferrooxidans* durante la lixiviación de los minerales sulfurados.

La apariencia simple del proceso bacterial tropieza, en la práctica, con propiedades de los minerales y del medio ambiente variables en un amplio rango. Cada yacimiento constituya, así, un problema particular que requiere ser estudiado separadamente.

2.12.11 Efectos de los nutrientes

Los nutrientes que requiere el *T. Ferrooxidans* son los mismos que utiliza un autótrofo químinosintético y un gran número de medios de cultivo pueden ser encontrados en la literatura. Los medios líquidos que se usan más frecuentemente se pueden ver en la Tabla 6.

El *T. Ferrooxidans* sintetiza sus materiales celulares a partir de fuentes inorgánicas que son: Dióxido de Carbono (como fuente de Carbono para el crecimiento de la célula), Sulfato de Amonio y Fosfato ácido de Potasio (como fuente de nitrógeno y fosfato), Cloruro de Potasio, Sulfato de Magnesio y Nitrato de Calcio (como factores de crecimiento).

TABLA - 6

Composiciones Típicas de medios de cultivo para T. Ferrooxidans					
COMPONENTE	CONCENTRACIÓN g/l				
Medio basal	(*)				
(NH ₄) ₂ SO ₄	0.15	3.00	1.00	-	1.00
K ₂ HPO ₄	0.05	0.50	0.10	0.10	0.30
MgSO ₄ 7 H ₂ O	0.50	0.50	3.00	-	0.30
KCl	0.05	0.10	0.05	-	0.05
Ca(NO ₃) ₂	0.01	0.10	0.10	-	0.10
Urea	-	-	-	0.05	-
Al ₂ (SO ₄) ₁₈ H ₂ O	-	-	4.00	-	8.00
MnSO ₄ H ₂ O	-	-	0.05	-	0.05
Na ₂ SO ₄	-	-	0.05	-	0.05
Fuente de Energía(**)					
FeSO ₄ 7H ₂ O	1.00	44.2	-	-	-

(*) Medio de Cultivo 9K

(**) La fuente de energía utilizada para los cultivos stock es el ión ferroso. Para los experimentos de lixiviación se le reemplaza por un sulfuro.

Estudios sobre el efecto de la concentración de nutrientes en la lixiviación microbológica de un concentrado de sulfuro de zinc indicaron que la concentración de amonio controlaba el rendimiento, mientras que la concentración de fosfato afectaba la velocidad de extracción del zinc. La concentración de los factores de crecimiento no tuvo efectos detectables sobre la oxidación del sustrato.

En medio ácido de lixiviación de sulfuros la solubilidad del oxígeno y el CO₂ es baja, y una velocidad máxima de transferencia de masa de estos gases se requiere para mantener el crecimiento bacteriano.

En la ecuación (73) se puede apreciar que la oxidación de un mol de sulfuro requiere de 2 moles de oxígeno o, lo que es lo mismo, un kilogramo de azufre del sulfuro requiere para su oxidación de dos kilogramos de oxígeno. Dos kilogramos de oxígeno en condiciones normales ocupan 1,400 litros y su solubilidad en agua a 30- 35 °C es del orden de 7 ppm por lo que los 2 kg requerirán de unos 285,000 litros de solución acuosa. Estas cifras indican que el problema de la aireación en este proceso es importante y que debe ser considerado preferencialmente. Desde luego, las cifras parecen señalar que un sistema de lixiviación estática no es adecuado, por lo tanto los esfuerzos deben estar encaminados hacia el diseño de instalaciones con agitación y con recirculación.

Estudiando el efecto del dióxido de carbono sobre la actividad bacteriana, se observó que la velocidad de oxidación de la pirita por el T. Ferrooxidans gradualmente disminuyó. Esto sucedió cuando se eliminó el CO₂ del aire

usado para aireación. Aumentando el contenido del CO₂ del aire se estimuló el crecimiento del T. Ferrooxidans usado como sustrato. Los mejores resultados para este proceso de oxidación fueron obtenidos cuando el contenido de CO₂ se aumentó a 2%.

Estudiando el efecto de la concentración de sustrato sólido (ZnS) a diferentes concentraciones de CO₂, es decir, variando desde 0.03 a 7.92%, se encontró que la concentración óptima de CO₂ es 0.2% en términos de velocidad más alta de extracción de zinc. Sin embargo, todos los datos anteriores del efecto del CO₂ sobre el crecimiento del Thiobacillus Ferrooxidans son de carácter preliminar.

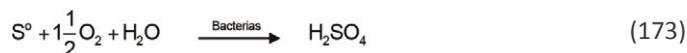
La oxidación de hierro ferroso por el T. Ferrooxidans requiere la presencia del ión sulfato, probablemente, como un agente complejante. Cuando es cultivado sobre azufre elemental o sulfuros la adición de sulfato externo no es necesaria, puesto que el producto de la oxidación es el sulfato.

2.12.12 Efecto del ión férrico

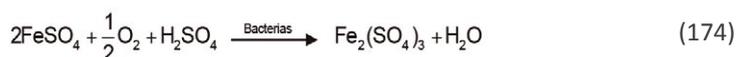
La lixiviación microbiológica de los sulfuros es acelerada en presencia del ión férrico, el cual se sabe que es un buen agente oxidante. Este efecto catalítico se puede expresar como sigue:



donde M es un metal bivalente. El azufre elemental que ha sido dejado libre (ecuación 172) será oxidado a ácido sulfúrico por el T. Ferrooxidans.



Similarmente, el hierro ferroso es oxidado por los microorganismos.



y, entonces, el ciclo rédox del hierro se repite. Varios investigadores discutieron el efecto del hierro, aunque determinaciones cuantitativas fueron reportados recientemente. Estos estudios indicaron que los microorganismos son capaces de oxidar sustratos libres de hierro (NiS, CoS, Cu₂S y CuS); y en presencia de concentraciones de ión férrico de 10⁻⁴ a 10⁻² moles por litro la velocidad de extracción del metal fue mucho mayor. Concentraciones mayores de hierro no fueron efectivas en este proceso. El potencial rédox del par Ferroso /Férrico a 25 °C es:

$$Eh = 0.771 + 0.0591 \log \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}} \quad (175)$$

La ecuación (175) indica que soluciones conteniendo aún, una parte de hierro férrico por partes por millón de hierro ferroso, tienen un potencial de oxidación mayor que +0.4V y consecuentemente, estas soluciones atacarán más sulfuros.

2.12.13 Efecto del tamaño de partícula de mineral

En suspensiones acuosas de partículas sólidas, los iones a ser oxidados son suministrados por la superficie de mineral. La concentración de estos iones está controlada por muchos fenómenos; es decir, por el producto de solubilidad, las reacciones de hidrólisis, la presencia de electrolitos inertes, la tensión superficial, el tamaño de partículas o área de superficie y el potencial rédox. Así, un mejor entendimiento de estos fenómenos y la interacción entre ellos y los microorganismos es necesario para lograr una ventaja máxima de la conversión metabólica de los sulfuros metálicos.

Uno de los mayores requerimientos para la oxidación de sulfuros por la bacteria es la disponibilidad de substrato. La condición ideal existe, cuando el substrato es soluble tal como el sulfato ferroso (substrato). Para substratos insolubles, se requiere una exposición adecuada de los minerales sulfurados. En el caso del substrato insoluble, como es el mineral sulfurado, el factor que realmente interesa e interviene directamente en la cinética del proceso no es su concentración expresada como peso por unidad de volumen de suspensión. Al ser el compuesto insoluble, toda la materia que queda en el interior de la partícula no tiene intervención en el proceso y sólo aquella porción en contacto directo con el líquido, entonces la interfase sólido – líquido, se ve involucrada en la lixiviación. Por lo tanto, el factor concentración se ve reemplazado en este caso por el área de la interfase sólido-líquido, expresada convenientemente como área superficial por unidad de volumen.

Por lo tanto, un aumento en esa área, producido por un mayor grado de molienda, deberá tener un efecto favorable en la velocidad de solubilización. Los estudios realizados tanto con minerales como con sistemas modelo confirman esta predicción.

Usando diferentes fracciones de tamaño en una muestra de pirita, los mejores resultados fueron obtenidos con la fracción de partículas de tamaño más pequeño. Usando concentrados de chalcopirita, se determinó que el cobre se extrae más rápidamente de partículas finas que de partículas más grandes.

En la práctica, el tamaño óptimo de partícula tiene que ser determinado para cada clase de mineral a ser lixiviado. Este tamaño estará determinado para cada clase de mineral a ser lixiviado. Este tamaño estará determinado por el aspecto económico que estará basado sobre las dos alternativas siguientes: las ganancias que resulten del incremento de la velocidad de extracción por disminución en el tamaño de partícula y los costos de molienda. Para operaciones in-situ a gran escala, la exposición de los minerales sulfurados puede ser realizada por voladura del cuerpo de mineral.

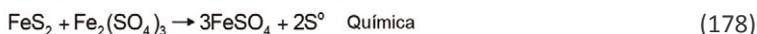
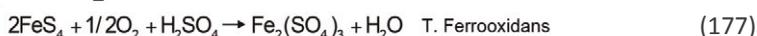
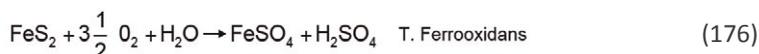
2.13. OXIDACIÓN BACTERIAL DE MINERALES

Con la finalidad de mostrar la forma en que la bacteria interviene en la oxidación de diferentes sulfuros y compuestos, así como la velocidad con que estos suceden, se ha realizado un breve análisis de estudios de laboratorio efectuado por diferentes autores. Este estudio se ha limitado a los Thiobacillus Thiooxidans y a los Ferrooxidans asociados que son comúnmente encontrados en aguas ácidas.

2.13.1 Lixiviación de pirita, marcasita y pirrotita

La presencia de T. Ferrooxidans acelera significativamente la oxidación de todos estos minerales. Así, velocidades que resultan también muy superiores a las obtenidas con reacciones puramente químicas son logradas, habiéndose establecido en laboratorio que éstas están entre 110 a 1,000 veces mayores.

Las reacciones que tienen lugar son:



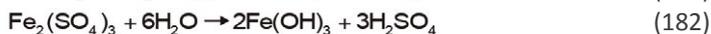
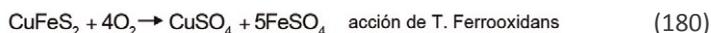
Son reacciones de gran importancia en la disolución de sulfuros y tienen lugar en las menas que los contiene. Las soluciones impregnadas alcanzan valores de Eh sobre 700 mv.

2.13.2 Lixiviación de minerales sulfurados de cobre

Las velocidades de lixiviación de los sulfuros de cobre han sido estudiadas experimentalmente variando notablemente los resultados de un trabajo a otro. Sin embargo, existe coincidencia en que el proceso bacterial posee mayor cinética que los puramente químicos.

Las principales reacciones que tienen lugar en la oxidación de sulfuros de cobre se presentan a continuación:

- Chalcopirita.



- **Chalcosita y Covelita.**

a) Con Oxígeno:



b) Con Sulfato Férrico:

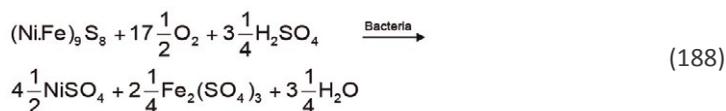


La oxidación de la chalcopirita va acompañada con la formación de sulfato férrico y ácido sulfúrico. Es destacable el notable incremento de SO_4^- con las reacciones que utilizan O_2 , lo cual podría causar concentraciones excesivas de sulfato en un circuito cerrado, originando bleed-off o sangrías para controlar su nivel. Parcialmente se puede ejercer este control limitando la aireación de soluciones lixiviantes y asegurando la presencia de férrico.

2.13.3 Lixiviación de sulfuros de níquel y cobalto

La presencia de cobalto en sistemas biológicos es bien conocida, dado que este metal es un elemento clave de vitamina B_{12} . Las primeras publicaciones indicaron que el T. Ferrooxidans solubilizaba cobalto a partir de minerales que contienen sulfuro. Estudios de laboratorio sobre lixiviación bacteriana de sulfuros de níquel reportaron rendimientos relativamente altos. Esto fue atribuido al efecto ventajoso de los surfactantes. Además, se encontró que la actividad bacteriana fue grandemente inhibida cuando se usaron cantidades deficientes de sales de nitrógeno y fósforo en el medio de lixiviación para la oxidación de sulfuro de níquel.

El mineral principal que contiene sulfuro de níquel en muchos países es la Pentlandita, en la cual el níquel es reemplazado por el cobalto en los ratios de Ni: Co = 50:1 a 50:2. La oxidación bacteriana de este mineral puede ser indicada como sigue:



Basados en experimentos a escala semi-industrial usando un mineral y un concentrado de Pentlandita, un proceso de extracción microbiológica en batch cíclico ha sido sugerido para la recuperación de Ni y Co. Este método incluye remolienda del residuo lixiviado, la extracción de níquel alcanza cerca de 50 a 60%. La extracción del níquel es, sin embargo, completada en un segundo paso de lixiviación. Velocidades de extracción de níquel tan alto como $222 \text{ mg l}^{-1} \text{ h}^{-1}$ han sido logradas.

2.13.4 Lixiviación de sulfuros de zinc

Para la oxidación del sulfuro de zinc, ocurre la siguiente ecuación total:



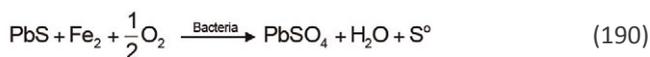
La capacidad del *T. Ferrooxidans* para oxidar ZnS ha sido bien demostrada usando minerales que contienen sulfuros, o preparando un sulfuro sintético de zinc. Los estudios realizados reportaron extracciones muy rápidas de zinc de cerca de $1300 \text{ g l}^{-1} \text{ h}^{-1}$ y concentraciones de zinc disuelto tan altos como 120 g l^{-1} . Esta última solución de lixiviación estuvo sujeta a estudios de electrodeposición. La eficiencia de corriente reportó estar en 78%, lo cual es un tanto bajo comparado a los niveles comerciales aceptables (90%). Se sugirió que una modificación del procedimiento de purificación previo a la electrodeposición puede vencer esta deficiencia. Sin embargo, la calidad del zinc depositado fue considerada como satisfactoria. Los costos de operación para la lixiviación microbiológica de concentrados de sulfuro de zinc incluyendo la recuperación de zinc por electrólisis, es comparable a un sistema de lixiviación ácida a presión.

2.13.5 Lixiviación de sulfuros de plomo, antimonio, molibdeno y arsénico

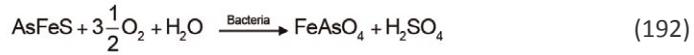
Como minerales adicionales a los anteriores que podríamos denominar básicos, los yacimientos poseen contenidos variables de Esfalerita (bajo contenido de fierro), Galena, Molibdenita y Sulfoarseniuro / Antimoniuros de cobre.

Con referencia a la oxidación bacterial de estos compuestos se han realizado pocos trabajos de investigación. El *T. Ferrooxidans* tiene capacidad de oxidación sobre sulfuros de plomo, formando sulfato de difícil lixiviación a condiciones normales. Estudios recientes han demostrado que el *T. Ferrooxidans* puede utilizar la galena como fuente de energía aún en medios carentes de Fe.

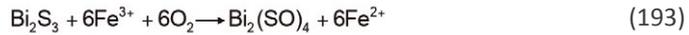
Las reacciones de oxidación que tienen lugar son:



En presencia de hierro la oxidación de galena es mucho mayor tanto en velocidad como en porcentaje total oxidado. Del mismo modo, el T. Ferrooxidans tiene capacidad de oxidar Oropimente As_2S_3 , Arsenopirita $AsFeS$ y Enargita $Cu_3(As, Sb)S_4$. La oxidación de la arsenopirita está expresada por la siguiente ecuación:



La extracción de Bismuto por estos microorganismos es logrado por una forma indirecta, usando Fe^{+++} como agente oxidante.



Luego el Fe^{2+} es reoxidado por el T. Ferrooxidans según la ecuación:



La lixiviación microbiológica de la Molibdenita está expresada en la siguiente ecuación:

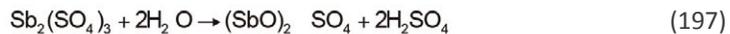


esta reacción reportó ser 7 veces más rápida en presencia de los T. Ferrooxidans que aquellas realizadas con control estéril.

Ha sido encontrado que durante la oxidación de la Estibina por el T. Ferrooxidans las siguientes ecuaciones tienen lugar:



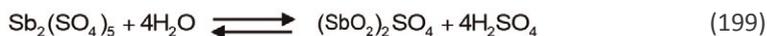
El sulfato de antimonio III es parcialmente hidrolizado para producir un sulfato de óxido de antimonio III:



Además, el sulfato de antimonio III es parcialmente oxidado a sulfato de antimonio V:



Además, el sulfato de Antimonio V es hidrolizado a sulfato de bióxido de antimonio insoluble V:



La concentración del total de antimonio disuelto fue expresado por:

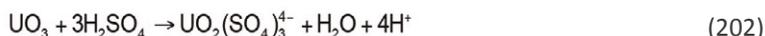
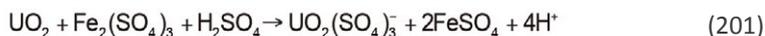
$$[\text{Sb}]_{\text{tot}} = [\text{Sb}^{3+}] + [\text{Sb}^{5+}] + [\text{Sb O}^+] + [\text{Sb O}^{2+}] \quad (200)$$

2.13.6 Lixiviación de minerales de uranio

La lixiviación bacteriana de minerales de Uranio es un proceso de uso actual y con importantes beneficios económicos para la industria minera.

El principal mecanismo de oxidación que se conoce es el indirecto por oxidación del ión ferroso o férrico referido anteriormente. Este producto permite la oxidación del Uranio tetravalente, cuya presencia en yacimientos porfíricos de cobre es común y se está tornando en una regla general, aunque en bajas concentraciones.

Las reacciones que tienen lugar en la oxidación de minerales de Uranio son las siguientes:



La utilización práctica del proceso en minerales de baja ley se ha hecho posible debido al desarrollo de técnicas extractivas hidrometalúrgicas. Estas logran de manera eficiente a un bajo costo la recuperación de U_3O_8 contenido en soluciones aún de baja ley en el orden de ppm.

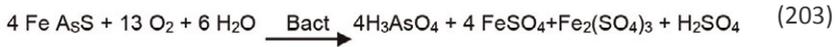
2.13.7 Compuestos de arsénico

Los compuestos de arsénico son tóxicos para la mayoría de organismos vivos. Sin embargo, si es que la bacteria es sometida sucesivamente a más y más altas concentraciones de arsénico, puede desarrollar una resistencia natural (plásmido específico). Además de la tolerancia al arsénico, estos organismos genéticamente resistentes, pueden también metabolizar algunos de los compuestos orgánicos.

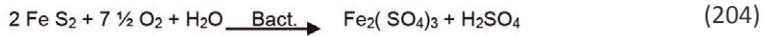
OXIDACIÓN

El Thiobacillus Ferrooxidans es capaz de oxidar arsenopirita (Fe As S), y enargita ($\text{Cu}_3 \text{As S}_4$).

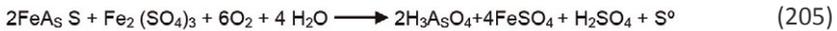
- OXIDACIÓN DIRECTA



La arsenopirita está asociada frecuentemente con pirita, la cual también es oxidado por la bacteria lixivante



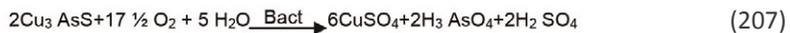
- OXIDACIÓN INDIRECTA



Además, la siguiente reacción ocurrirá en la mezcla de solución de lixiviación bacterial:



La oxidación de la enargita está dada por la siguiente ecuación:



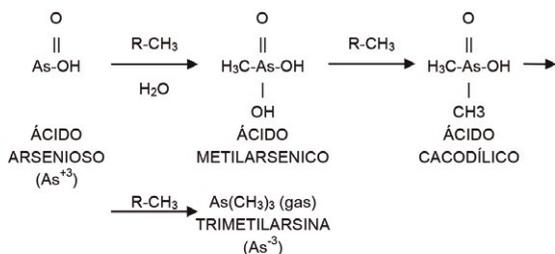
Ejemplos de aplicación industrial de las reacciones indicadas:

- a) Lixiviación de minerales de oro y plata con bacteria para liberar oro y plata desde la pirita y arsenopirita. Luego lixiviación con cianuro o thiourea.
- b) Lixiviación de minerales y concentrados de Cu- Sn- As.

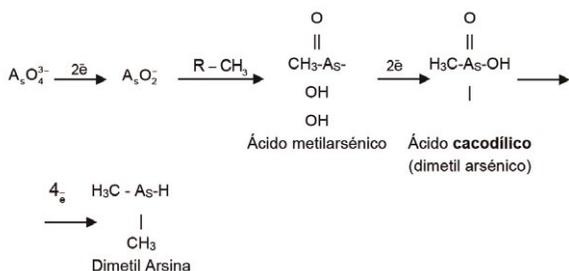
REDUCCIÓN MICROBIOLÓGICA DE COMPUESTOS DE ARSENICO

Se sabe que algunas bacterias, hongos y algas son capaces de reducir compuestos de arsénico.

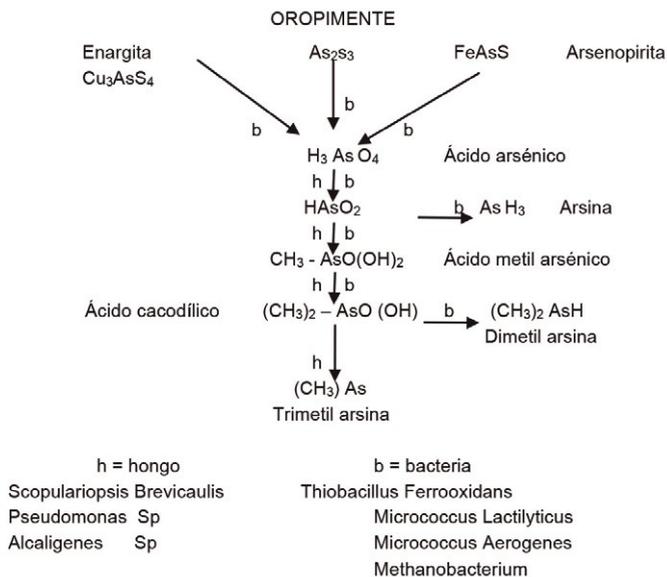
Por ejemplo, los hongos Scopulariopsis Brevicaulis han demostrado que convierten el arsenito a trimetilarsina.



La reducción bacterial de arsenato (AsO_4^{3-}) a arsenito (AsO_2^-) por el *Micrococcus Aerogenos* con arsina como producto final (As_2H_3) está dado por la siguiente ecuación:



La siguiente figura resume las reacciones de compuestos de arsénico en las que intervienen las bacterias:



2.13.8 Solubilización de la sílice y del silicato

Algunas bacterias y hongos juegan un rol importante en la movilización de la sílice y del silicato en la naturaleza. Parte de su participación está en el intemperismo de varios silicatos, incluyendo los aluminosilicatos. Su acción es indirecta para la producción de quelatos o la producción de ácido (ácidos orgánicos o minerales), o para la producción de álcali (ejemplo la producción de amoniaco o aminas).

Debajo de un pH de 9.0 el silicio está presente en solución solo como ácido silícico en el estado monomérico, H_4SiO_4 .

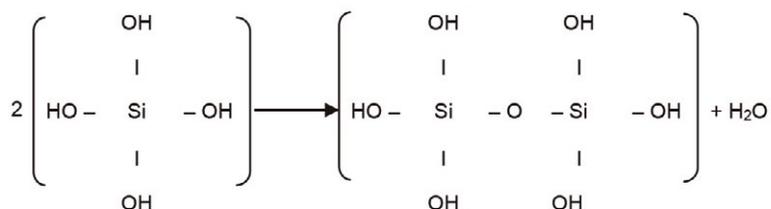
Encima de un pH de 9.0 se disocia a $H_3SiO_4^-$ y $H_2SiO_4^{2-}$. Desde que el pH de la mayoría de medios naturales está por debajo de pH 9.0, la mayoría de reacciones, incluyendo el silicio, están gobernados por la química del ácido silícico.

La concentración de ácido silícico en los ríos y lagos está entre 10^{-3} y 10^{-5} mol dm^{-3} y el promedio es de 2.2×10^{-4} mol dm^{-3} . En el océano el rango está por debajo (2×10^{-4} a 10^{-6} mol dm^{-3}). La solubilidad físico química de la sílice sigue la siguiente reacción:



La constante de equilibrio a 25 °C es aproximadamente: $K = 2 \times 10^{-3}$

La polimerización de la sílice disuelta puede ser explicada biológicamente, pero también reacciones físico - químicas pueden conducir a la sílice polimerizada. Generalmente, las reacciones hidrolíticas pueden ser catalizadas fácilmente por varios grupos:

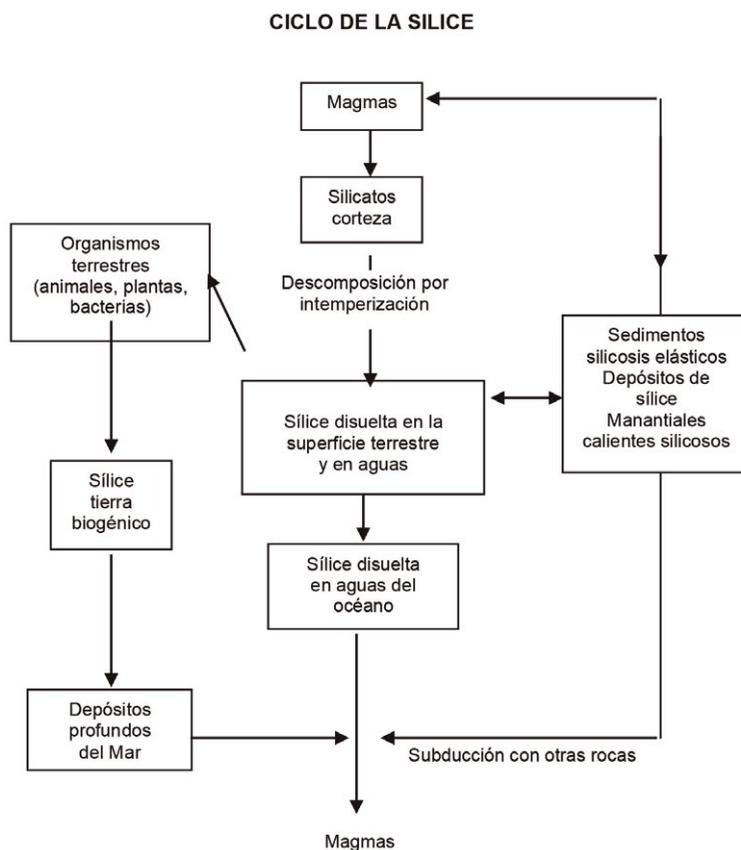


La ocurrencia de siloxonas es, por lo tanto, una reacción muy probable en el ambiente natural. Los silanos y siliconas son compuestos que generarán productos técnicos o reacciones biológicas específicas.

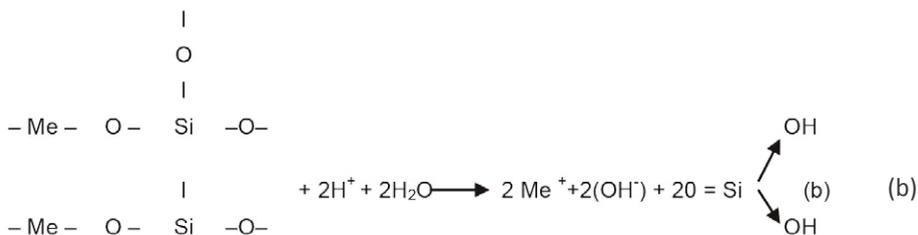
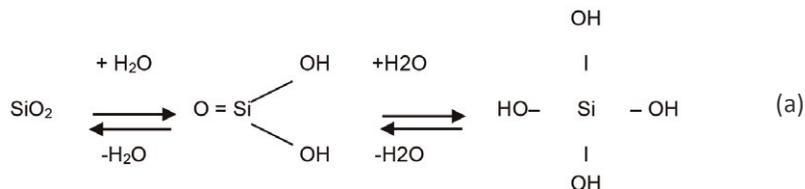
El silicio constituye el 28% de la composición elemental de la corteza terrestre y es el elemento más abundante después del oxígeno (47%).

Los silicatos y compuestos que contienen SiO_4 tetrahedra en la red del cristal indican cómo están conformados, cerca de una tercera parte, de las especies de minerales conocidos; y cerca del 95 % de la corteza terrestre.

En vista de esto, quizás, no sorprende que los organismos hayan encontrado numerosas formas de interactuar con materiales silicosos.



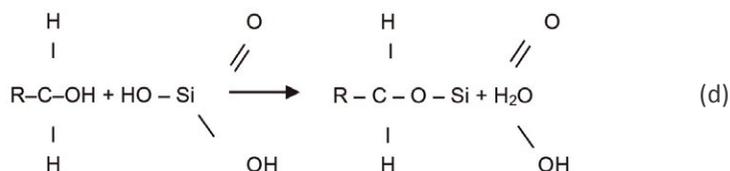
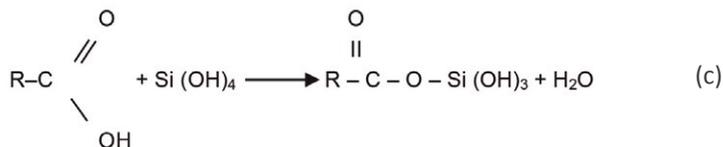
Los niveles químicos o bioquímicos, los modos de interacción entre organismos y materiales silicosos pueden ser caracterizados por una variedad de reacciones. Por ejemplo:

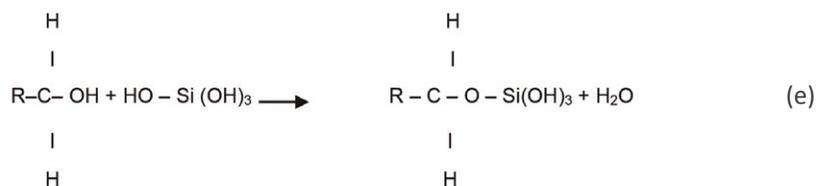


En la reacción (a), la sílice soluble es el producto, y éste puede ser polimerizado.

La segunda reacción corresponde a un mineral que contiene iones metálicos (Me), los cuales son llevados en solución, junto con la sílice, por degradación biológica. En ello involucran la extrusión de ácidos orgánicos. Reacciones comparables que incluyen minerales con iones metálicos en otros estados de valencia son también posibles.

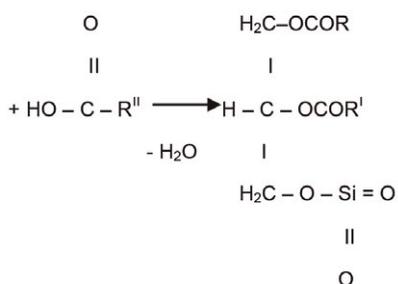
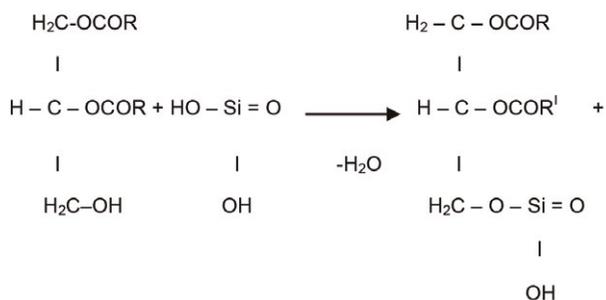
Generalmente, las reacciones indicadas líneas arriba en sistemas biológicos son más complejas y pueden cambiar a organosilicatos intermedios (tales como ésteres organosilíceos):





La reacción (c) ilustra una reacción entre un ácido carboxílico y un ortosilicato.

Adicionalmente, de acuerdo a las ecuaciones de (a) a la (e) pueden producirse compuestos con un gran número de enlaces de ester o eter C-O-Si, o moléculas en las cuales el siliceo forma vínculos entre dos compuestos orgánicos, comparable a la función del fósforo en fosfolípidos o nucleótidos.



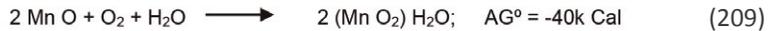
La síntesis de compuestos de organosilíceos es fundamental para lograr la utilización de materiales silicosos. Esta clase de estudios proporciona comprensión de los mecanismos por los cuales tales procesos operan. Y ellos ofrecen una base para inferir o deducir la historia evolucionaria de ciertos modos de interacción de la biósfera.

2.13.9 Microorganismos y el manganeso

La corteza terrestre contiene aproximadamente 0.1% de manganeso. Las plantas y animales utilizan este elemento en muchos procesos bioquímicos.

En la naturaleza los sulfuros de manganeso (Albandita: MnS) no son tan comunes como los sulfuros de hierro (pirita).

Las formas de manganeso bivalente tienen la más grande movilidad en la naturaleza. La oxidación del MnO no es una reacción que produce una alta energía.



La oxidación bacteriana del manganeso fue realizada con varios microorganismos, tales como:

- Bacillus Manganicus
- Corynebacterium- Chromobacterium
- Metallogenium Symbioticum

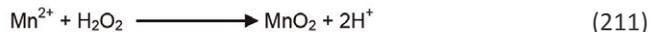
La oxidación enzimática del manganeso por la bacteria procede por lo menos por 3 diferentes mecanismos. Dos incluyen la oxidación de iones Mn^{2+} libre y uno incluye la oxidación del Mn^{2+} ligado al óxido Mn^{4+} .

OXIDACIÓN DEL Mn^{2+} LIBRE

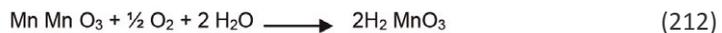


En esta reacción, la enzima manganeso oxidasa de los organismos, transporta electrones al oxígeno por una vía de citocromo.

- b) La oxidación de iones de Mn^{2+} libre pueden también ser catalizadas por la enzima catalasa en una reacción en la cual el H_2O_2 es producido metabólicamente:



OXIDACIÓN DEL Mn^{2+} LIGADO AL Mn^{4+}



Esta reacción es catalizada por una enzima manganeso oxidasa que deriva electrones al oxígeno por una vía de citocromo. Este manganeso oxidasa es incapaz de oxidar el Mn^{2+} libre:

1. Los organismos que oxidan el Mn^{2+} libre son:

Leptotrix discophora
 Arthrobacter B
 Arthrobacter citreus
 Hyphomicrobium T37
 Pseudomonas spp

2. Los organismos que oxidan Mn^{2+} preligado son:

Arthrobacter 37
 Oceanospirillum
 Vibrio

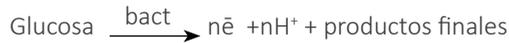
3. Las bacterias y hongos que oxidan Mn^{2+} por un mecanismo indirecto, todavía no conocido, son numerosas.

Metallogenium sp }
 Bacillus sp } Bacterias
 Acrobacter sp }

Cladosporium sp }
 Aspergillus sp } Hongos
 Trichocladium sp }

REDUCCIÓN MICROBIOLÓGICA DEL Mn^{4+}

Se sabe que muchas bacterias aisladas desde el ambiente marino son capaces de reducir el MnO_2 (como Bacillus)



La acidificación no es necesaria desde que el ácido es producido a partir de la glucosa por la bacteria.

2.13.10 Nódulos marinos de ferromanganeso

Los óxidos de manganeso (IV) ocurren en grandes cantidades en concreciones e incrustaciones en la interface sedimento – agua del mar.

La composición típica de los nódulos de mar está conformada por los siguientes elementos:

Mn	=	24.20	%	Mg	=	2.70	%
Fe	=	14.00	%	Na	=	2.60	%
Co	=	0.35	%	Al	=	2.90	%
Cu	=	0.53	%	Si	=	9.40	%
Ni	=	0.99	%				

La oxidación del Mn^{2+} por la bacteria desde los nódulos de ferromanganeso es realizada sobre Mn^{2+} previamente unido al Mn^{4+} o a partículas de sedimento cubierto con ión férrico. Los óxidos de Mn^{4+} a pH neutro y alcalino actúan como transportadores de cationes. En esta forma los nódulos continúan creciendo:



donde Me es un metal bivalente.

2

LIXIVIACIÓN A NIVEL DE LABORATORIO

La importancia de las pruebas de laboratorio radica en que permiten determinar en forma general el comportamiento del mineral bajo condiciones ideales de lixiviación.

Un aspecto fundamental, antes de iniciar la lixiviación de un determinado mineral, constituye el estudio mineralógico de dicha muestra. Estos estudios nos indicarán, entre otros, la mineralogía que las integran, los tipos de entrelazamientos (textura de cada grano), los grados de liberación, y la proporción de los minerales económicos en los granos entrelazados.

Asimismo, extensos análisis químicos cuantitativos y espectrográficos deberán ser efectuados con el fin de determinar en forma general la composición del mineral y detectar la presencia de elementos dañinos a la bacteria, así como los elementos nutrientes favorables para su desarrollo. Un análisis general de las sales solubles que contiene el mineral deberá efectuarse de tal manera que se pueda conocer los elementos que prioritariamente entrarán en solución.

Es necesario recalcar, dentro de estas pruebas de laboratorio, la importancia que tiene la muestra a tratarse. Es importante que la muestra sea representativa del cuerpo del mineral y que, por lo tanto, toda información obtenida a partir de ella sea confiable.

1. CONSIDERACIONES PRELIMINARES

La preparación de muestras para efectos de una lixiviación bacteriana básicamente comprende:

- Determinación del potencial de la muestra (mineral o material de desecho) a ser lixiviado por los microorganismos; realizar un análisis del contenido de azufre total, que al final será convertido a ácido sulfúrico.



H_2SO_4 teóricamente disponible en Kg/ton de material.

- El siguiente paso es realizar una titración a pH = 2.3 (pH óptimo para el T. Ferrooxidans) con ácido sulfúrico, el mismo que será expresado como H_2SO_4 consumido / ton de mineral.
- Si el consumo de ácido en Kg/ton excede a la cantidad que, teóricamente, podría producir el material, puede ser considerado como no productor de ácido. Por lo tanto, este material no será dócil a la lixiviación bacteriana (al menos no directamente, la adición de pirita o azufre elemental podría ayudar a vencer este problema).
- Si el consumo de ácido es menor que el ácido producido por el material, entonces se tratará de un material productor de ácido. Por lo tanto, el mineral o desecho será una fuente apropiada para la lixiviación bacteriana.

En consecuencia, una vez que se ha determinado la posibilidad para la lixiviación bacteriana, una serie de pruebas de lixiviación deberán de efectuarse para demostrar su factibilidad. La experiencia ha demostrado que no todos los minerales sulfurados son dóciles al ataque microbiológico.

Existen, fundamentalmente, cuatro métodos para el estudio de la lixiviación químico-bacteriana a nivel de laboratorio:

- Lixiviación en matraces erlenmeyer sometidos a agitación.
- Lixiviación en reactor estacionario
- Lixiviación en reactor continuo
- Lixiviación en columna.

El empleo de cualquiera de ellos dependerá del interés final del estudio.

2. LIXIVIACIÓN EN MATRICES ERLIENMEYER SOMETIDOS A AGITACIÓN

Mediante esta técnica de lixiviación se obtiene información muy valiosa en cuanto a las propiedades del mineral frente al proceso bacterial, entre otros parámetros, estos experimentos permiten definir los siguientes

- Máxima extracción alcanzable de cobre y otros elementos.
- Consumo de ácido en el período de neutralización de la ganga y extracción de cobre oxidado.
- Condiciones requeridas para acelerar el proceso.
- Efecto de transferencias sucesivas de inóculos bacteriales.

La principal ventaja de este método es su simplicidad, aunque no se puede controlar bien las condiciones del cultivo una vez que éste ha comenzado. (Ver Fig. 1)

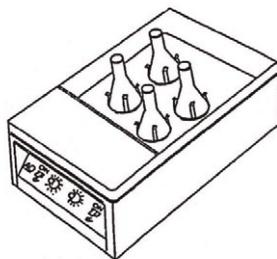


Fig. 1. Lixiviación en matraces erlenmeyer sometidos a agitación (Shaker).

2.1. PRUEBAS DE LIXIVIACIÓN QUÍMICA

Estas pruebas tienen por objeto determinar la lixiviabilidad química o ácida del mineral. Las pruebas se efectúan en un erlenmeyer o vaso de 250 ml. para ello se toma una muestra de 10 Kg. de mineral, del cual se toma 1 Kg. de muestra que es molida a malla – 400. De aquí tomar 10 g de mineral y colocarlo en un vaso, al cual se agregan 100 ml de agua destilada, luego se procede a agregar ácido sulfúrico 1N o 6N, manteniendo el pH en 2.5, la agitación debe ser continua durante la operación.

La adición de ácido se efectúa hasta que el pH se mantenga estable en 2.5. Éste es el punto en el cual ya no hay consumo de ácido.

La curva típica del consumo de ácido se muestra en la Fig. 2

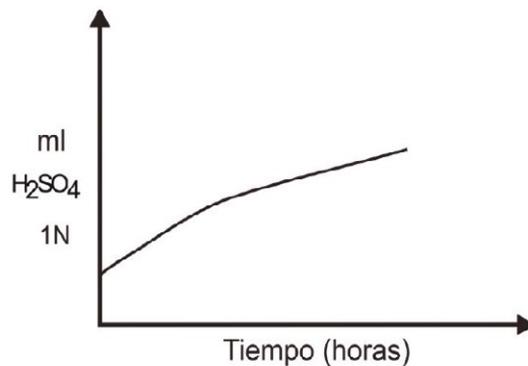


Fig. 2. Consumo de ácido en función del tiempo de lixiviación.

En el punto de estabilización se deja sedimentar la solución y se toma una muestra de 1 ml para análisis por cobre y hierro.

A partir de este resultado, la extracción de cobre a pH 2.5 es calculado en porcentaje y luego se procede a ajustar el pH a 2.0 añadiendo más ácido. El proceso de estabilización en este caso, es más rápido. Se deja sedimentar la solución, se toma 1 ml de muestra y se analiza por cobre y hierro. Entonces, la extracción total de cobre y hierro a pH 2.0 es calculada.

Por estos resultados se puede conocer la cantidad de cobre extraído por acción puramente química. Toda extracción posterior efectuada en estos rangos de pH se deberá, exclusivamente, a la acción bacteriana. Debe cuidarse que el hierro férrico no haya tenido influencia por sí solo, sino a través de la acción bacteriana.

2.2. PRUEBAS DE LIXIVIACIÓN BACTERIANA

- CULTIVO DE BACTERIAS

El medio más favorable para cultivar las bacterias es el medio 9K con fierro ferroso (ver pág. 115 y procedimiento de aislamiento de cultivos pág. 50). Es aconsejable obtener cultivos a partir de bacterias que existen, no solamente, en el área de trabajo, sino en la región o área de la planta de lixiviación. Estas bacterias estarán por naturaleza ya aclimatadas al tipo de substrato, temperatura, limitaciones de oxígeno debido a la altitud del lugar, etc. Por consiguiente, el estudio de los diferentes puntos donde las bacterias pueden ser obtenidas debe ser prioritario al estudio de la lixiviación bacteriana.

Una vez detectada la existencia de bacterias en riachuelos, aguas de mina, lagos, etc., de la región, se debe proceder al cultivo de éstas con el propósito de disponer de un stock que permita efectuar pruebas de laboratorio en columna.

Un procedimiento sencillo para iniciar los cultivos consiste en tomar un frasco erlenmeyer de 250 ml al cual se agrega 70 ml de medio 9K con fierro ferroso y 10 ml de agua de mina. Luego se efectúan los siguientes controles:

- Corregir el pH de la solución a 2.0 con H_2SO_4 1N
- Agitar fuertemente la solución para favorecer la oxigenación
- Mantener la temperatura en 35 °C

Al cabo de 2 o 3 días de constante agitación a 35 °C, se observa un cambio de coloración en la solución a un tono anaranjado débil. Este cambiará paulatinamente a marrón oscuro debido a la oxidación del ferroso a férrico por la acción bacteriana. Es evidente que el fierro también pudo ser oxidado por el O_2 , sin embargo, este proceso de oxidación es tan rápido y complejo que hay que pensar en otra causa: Las bacterias.

Un control adicional, además del color, sería analizando el T/Fe y Fe^{3+} existente en solución. La presencia mayoritaria de Fe^{3+} indicará que todo el Fe ha sido oxidado, y la necesidad de transferir las bacterias a otro substrato más fresco. Para ello se toman 10 ml de solución color marrón y se transfiere a otro erlenmeyer conteniendo 70 ml de medio 9K.

Esta operación se repite continuamente hasta disponer de un stock grande de bacterias. La transferencia y cultivo de estas bacterias a un substrato de mineral, constituye el próximo paso, cuya importancia es necesario recalcar.

Los minerales elegidos deben ser representativos del cuerpo de mineral que forma las pilas a lixiviar. Es evidente que compósitos generales del mineral también deben ser estudiados bacteriológicamente.

El procedimiento de laboratorio a seguir es simple y consiste en tomar 30 g de muestra representativa de mineral malla-400, el cual se coloca en un erlenmeyer de

250 ml. Se añade 70 ml de medio 9K más Fe^{2+} , se agita fuertemente y se procede a ajustar el pH de la pulpa a 2.0, añadiendo H_2SO_4 1N. La adición de ácido se hace hasta que el pH se estabiliza en 2.0. En este punto, la solución se deja sedimentar y se toma una muestra de 1 ml y se analiza por cobre y hierro total.

Luego se inocula la solución con 5 ml de solución marrón conteniendo bacterias.

El consumo de ácido es determinado exactamente en el punto de estabilización del pH.

A continuación, el frasco conteniendo el mineral medio 9K más inóculo es pesado. Este peso correspondería a la hora cero de lixiviación. En esta hora se vuelve a tomar 1 ml de muestra y se analiza por cobre y hierro.

El control y muestreo de la solución se efectúa cada 24 horas. El primer paso a seguir es ajustar el peso del erlenmeyer al peso original agregando agua a pH 2.0. Una vez conseguido el peso original se toma 1 ml de muestra para analizar por cobre y hierro; y luego se procede a ajustar el pH de la solución agregando H_2SO_4 6N o 1N.

Estas operaciones se repiten diariamente hasta detectar que la extracción de cobre se hace lenta o tiende a mantenerse constante. Una curva típica que muestra la extracción de cobre se puede ver en la Fig. 3

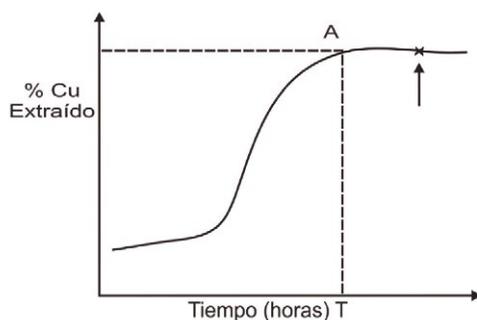


Fig. 3. Extracción de cobre en función del tiempo de lixiviación.

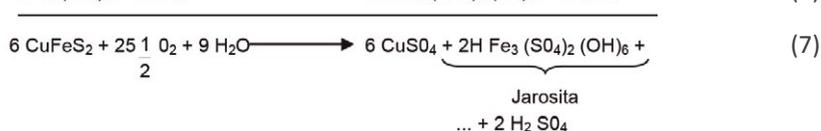
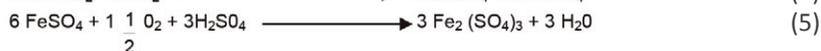
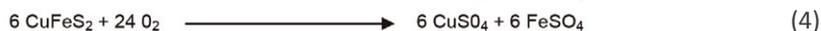
Según esta Figura la prueba debe ser detenida en el punto A, que corresponde a un tiempo T. Continuar con la prueba, pese a haberse alcanzado la máxima extracción posible, podría provocar la inactividad de las bacterias debido a que prácticamente todo el sustrato ya ha sido consumido.

Por otro lado, el punto A nos muestra el punto de máxima actividad bacteriana en donde las bacterias en pleno desarrollo y reproducción han abandonado el sustrato sólido y están en la solución. Esta misma solución será el inóculo para el próximo cultivo, y así sucesivamente hasta disponer de un stock grande de bacterias desarrolladas en diferentes tipos de minerales. Cambios de condiciones tales como temperatura, acidez, nutrientes, etc. pueden entonces ser efectuadas con mayor tranquilidad.

Después de esta lixiviación química, hay una fase de adaptación (tiempo corto), después del cual ocurre la oxidación biológica de la covelita:



La Curva B: Es típica de una lixiviación de chalcopirita. Pequeñas cantidades de ácido causan una subida inicial en la extracción, seguida por una fase larga de estabilización de pH, cuya duración es normalmente determinada por las características del mineral en cuanto a consumo de ácido. Una vez que el pH de lixiviación se estabiliza en un rango biológico deseable, la oxidación bacteriana comienza.



Cuando el hierro férrico precipita como un sulfato férrico básico, como es normal en operaciones comerciales, la reacción total produce ácido. Frecuentemente cuando la pirita está presente puede ser producido una cantidad excesiva de ácido, el que puede interferir con el proceso de lixiviación biológica.

La Curva C: Es típica de un mineral no tratable por oxidación biológica. Cuando tales resultados se obtienen no es recomendable seguir un proceso de lixiviación biológica.

2.4. LIXIVIACIÓN DE MINERALES ESTERILIZADOS

Para demostrar la actividad bacteriana se llevan a cabo pruebas utilizando “blancos” de referencia. Las condiciones generales de lixiviación son las siguientes:

BLANCO	ACTIVO
- 30 g de mineral malla -400	- 30 g de mineral malla -400
- 70 ml de soluc. pH 2.0	- 70 ml de soluc. pH 2.0
- Bactericida HgCl ₂ (10 ml) conteniendo 30 g/l de HgCl ₂	- Inóculo 10 ml (bacterias)
- Temperatura 30°C	- Temperatura 30°C
- Oscuridad y agitación constante	- Oscuridad y agitación constante

El HgCl_2 es un bactericida activo que comúnmente se emplea para preparar blancos de referencia. Aunque en la práctica no existe un medio seguro para preparar blancos, el empleo del HgCl_2 no presenta inconvenientes en cuanto a que puede cambiar las características del mineral y afectar así su lixiviabilidad. Se sabe que otros medios de esterilización empleando agua hervida o temperaturas de secado de 100 – 120 °C, pueden afectar las características originales del mineral. El HgCl_2 ha sido extensamente utilizado por otros investigadores y no grandes interferencias han sido reportadas.

Las curvas características de este tipo de pruebas se presentan en la Fig. 5.

Se puede apreciar la notable diferencia que existe entre la lixiviación en presencia de bacterias y la lixiviación puramente química, la cual indica la necesidad de disponer en el proceso de lixiviación de elementos catalizadores en las reacciones de extracción, tales como las bacterias y el Fe^{3+} . Considerando que el Fe^{3+} es un producto de la actividad bacterial y el Fe está rápidamente disponible en el mineral, la bacteria adquiere una importancia primordial en el proceso, por lo que esta actividad es necesario promoverla dentro del mineral.

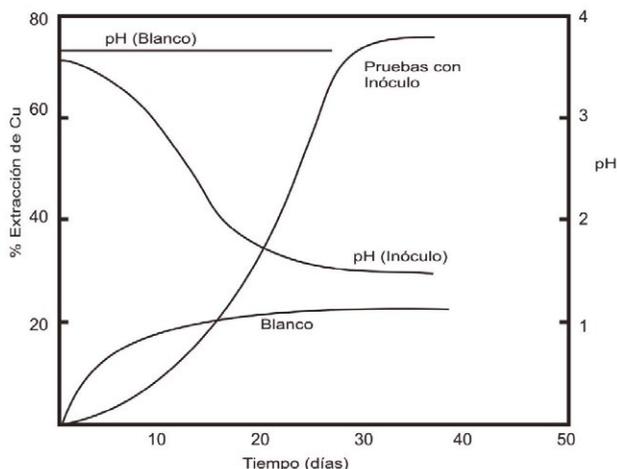


Fig. 5. Lixiviación bacterial en minerales esterilizados.

3. LIXIVIACIÓN EN REACTOR ESTACIONARIO

Se utilizan las condiciones en que operan los matraces agitados, pero en este caso el recipiente permanece estático y la pulpa es agitada con un agitador magnético o una hélice impulsada por un motor exterior (Ver Fig. 6). Se puede realizar controles continuos de la mayor parte de los parámetros del sistema. Las recuperaciones de valores, consumo de ácido, controles de pH, temperatura, etc., son realizadas en forma similar a las que se efectúan en pruebas de matraces agitados. A diferencia de las pruebas en matraces agitados, en este caso se pueden emplear mayores cantidades de mineral fino, de manera que se pueda simular un acercamiento al tratamiento de minerales mediante una lixiviación por agitación a mayor escala.

En general, este método se emplea para lixiviar minerales de alta ley o bien para concentrados en los que, sea por la escasez de tonelaje de mineral o por la necesidad de rapidez en el tratamiento, no hacen posible el uso de la percolación cuyo desarrollo es siempre lento. La agitación también actúa sobre minerales en los que el metal que se busca está en grano muy fino o bien diseminado, que viene a quedar fuera del alcance de la percolación.

En la agitación el tiempo de contacto es, generalmente, de horas en lugar de días que se necesitan en la percolación.

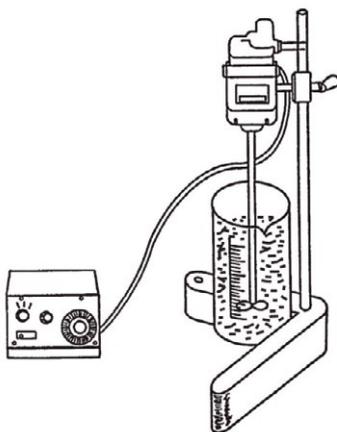


Fig. 6. Lixiviación en reactor estacionario.

4. LIXIVIACIÓN EN REACTOR CONTINUO

Es en principio el mismo método anterior con la diferencia de que éste último es un sistema abierto al cual entra solución conteniendo los nutrientes. Siendo constante el volumen del reactor deberá considerarse que el flujo no puede ser tal, que diluya la población bacteriana. Fig. 7.

El objetivo de este tipo de reactor es conseguir la máxima conversión de un substrato determinado en un proceso de interés. Por consiguiente, será necesario que el flujo sea óptimo respecto a obtener lo máximo posible de conversión. Es decir, el tiempo de residencia en el reactor de un elemento de volumen deberá ser tal, como para que se consiga que la mayor parte del reactante sea convertido en los productos que se desean obtener.

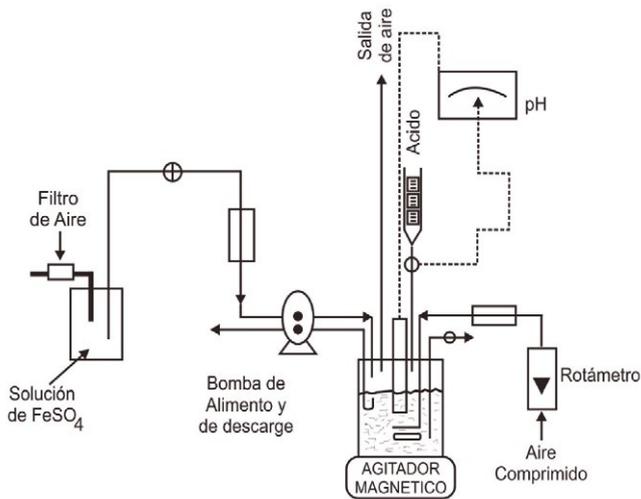


Fig. 7. Equipo típico de lixiviación continua en laboratorio.

4.1. BALANCE DE CÉLULAS

Para controlar la actividad de los microorganismos, la mayoría de los estudios con sistemas continuos se llevan a cabo usando un sustrato limitante al crecimiento. Es posible establecer un crecimiento microbiológico en situación continua en un reactor simple como se muestra esquemáticamente en la Fig. 8. Un balance de materia para el crecimiento bacteriano en un reactor de etapa simple está dado por:

$$\begin{array}{l} \text{Células} - \text{Células} + \text{Células} - \text{Células} = \text{Acumulación} \\ \text{Entrada} \quad \text{Salida} \quad \text{Crecim.} \quad \text{Muertas} \quad \text{de Células} \end{array} \quad (8)$$

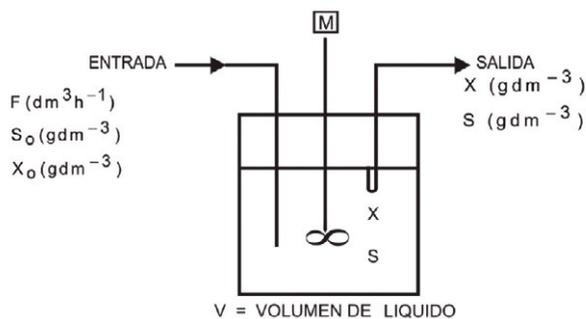


Fig. 8. Esquema de un reactor simple continuo.

$$\frac{F}{V}X_0 - \frac{F}{V}X + \mu X - \alpha X = \frac{dX}{dt} \quad (9)$$

donde F es la velocidad de flujo de nutrientes, μ y α son velocidades específicas de crecimiento y muerte respectivamente, V es el volumen de líquido en el reactor, S_0 es el sustrato inicial y X_0 la concentración de células. En un cultivo continuo, la velocidad específica de crecimiento es mucho mayor que la velocidad específica de muerte;

$\mu \gg \alpha$, así la ecuación (9) puede ser simplificada;

$$-\frac{F}{V} X + \mu X = \frac{dX}{dt} \quad (10)$$

como una consecuencia de la condición continua:

$$\frac{dX}{dt} = 0 \quad (11)$$

y por consiguiente:

$$\mu = \frac{F}{V} \quad (12)$$

La velocidad específica de crecimiento está determinada por la velocidad de flujo del medio nutriente dividido por el volumen de cultivo. Este ratio es definido como la velocidad de dilución (D):

$$D = \frac{F}{V} = \mu \quad (13)$$

y en un sistema continuo la velocidad específica de crecimiento es igual a la velocidad de dilución, D.

4.2. BALANCE DE MATERIA SOBRE NUTRIENTE

El balance de materia sobre nutriente puede ser descrito como sigue:

Nutriente Entrada	-	Nutriente Salida	-	Nutriente Consumido	-	Requerimiento de Mantenimiento	-	= Nutriente Acumulado	(14)
				-	Formación				
				-	Producto				

$$\frac{F}{V}S_0 - \frac{F}{V}S - \mu \frac{X}{Y} - mX - \frac{v_p X}{Y_{P/S}} = \frac{dS}{dt} \quad (15)$$

donde, Y es el coeficiente de producción celular, (g de células formadas/g de nutriente consumido), m es el requerimiento para mantenimiento, V_p es la velocidad específica de formación de productos, y Y_P/S es la conversión de substrato a producto. Frecuentemente, el requerimiento para mantenimiento es bajo relacionado el crecimiento ($mX \ll \mu X / Y$), y la formación de producto es negligible. Entonces, a un estado continuo ($dS / dt = 0$) la siguiente ecuación simplificada puede prevalecer:

$$D(S_0 - S) = \frac{\mu X}{Y} \quad (16)$$

De la ecuación (13) se sabe que $D = \mu$, sustituyendo éste en la ecuación 16, tendremos:

$$X = Y (S_0 - S) \quad (17)$$

Esta ecuación es la relación fundamental para el crecimiento en cultivos continuos.

Cuando la ecuación monódica $\mu = \frac{\mu_m S}{K + S}$ se aplica para la descripción de un reactor continuo los datos se traducen a:

$$D = D_c \frac{S}{K + S} \quad (18)$$

donde D_c es la velocidad de dilución crítica. Generalmente corresponde a la velocidad máxima de crecimiento en cultivos en batch. Velocidades mayores de dilución que D_c conducirá a un lavado de bacteria. Resolviendo la ecuación (18) para S :

$$S = \frac{DK}{D_c - D} \quad (19)$$

sustituyendo la ecuación (19) en la (17) se tiene una expresión que relaciona la concentración de células en estado continuo a la velocidad de dilución:

$$X = Y \left(S_0 - \frac{DK}{D_c - D} \right) \quad (20)$$

El modelo monódico es el resultado de observaciones empíricas y fue relacionado al concepto de adsorción de gas de tipo monomolecular de Langmuir.

4.3 MODELO PARA CRECIMIENTO

Para relacionar X y S a la velocidad de dilución, D , se requiere de un modelo que exprese la velocidad de crecimiento como una función del substrato.

El modelo frecuentemente usado es el monódico: (1949)

$$\mu = \frac{\mu_m S}{K + S} \quad (21)$$

Cuando este modelo se aplica a cultivos continuos entonces μ puede ser reemplazado por D:

$$\mu = D \quad (22)$$

por consiguiente:

$$D = D_c \frac{S}{K + S} \quad (23)$$

donde D_c es la velocidad de dilución crítica que representa la velocidad de dilución máxima al cual el sistema puede ser operado. Aunque hay excepciones, D_c , generalmente, corresponde a la velocidad máxima de crecimiento en cultivos en "batch".

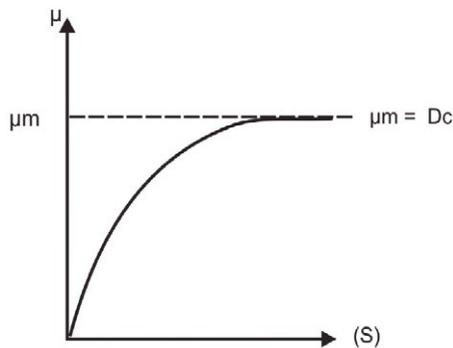


Fig. 9. Velocidad de crecimiento en función de la concentración del sustrato.

Resolviendo la ecuación (23) para S se tiene:

$$DK + DS = D_c S \quad (24)$$

$$DK = D_c S - DS \quad (25)$$

$$DK = S(D_c - D) \quad (26)$$

$$S = \frac{DK}{D_c - D} \quad (27)$$

Las Isotermas de lixiviación teórica continua muestran la relación de la concentración de célula (X), concentración de sustrato (S) y formación de producto (P) como una función de la velocidad de dilución (D):

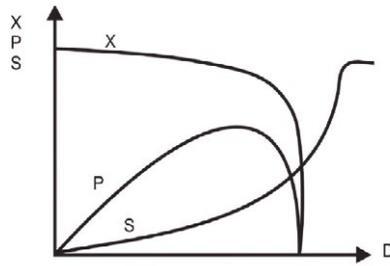


Fig. 10. Relación de la concentración de célula (X), concentración de sustrato (S) y producto (P) en función de la velocidad de dilución.

Sustituyendo ahora:

$$S = \frac{KD}{D_c - D} \quad (28)$$

en:

$$X = Y(S_0 - S) \quad (29)$$

se obtiene:

$$X = Y\left(S_0 - \frac{DK}{D_c - D}\right) \quad (30)$$

Usando las ecuaciones (28) para S y (30) para X el comportamiento teórico de un sistema puede ser representado como se muestra en la Figura 10.

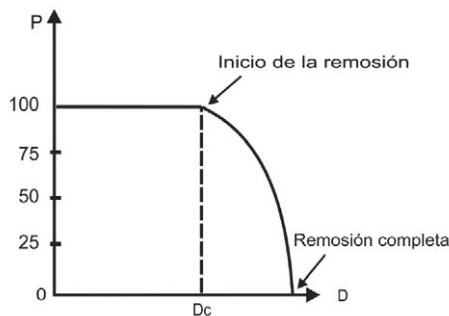


Fig. 11. Formación de producto en función de la velocidad de dilución.

El modelo monódico es una ecuación empírica de modo que la relación de la velocidad de crecimiento al radio de la concentración de sustrato es similar al comportamiento de saturación de adsorción monomolecular descrito por la isoterma de Langmuir.

Debido a que el modelo monódico no es teóricamente riguroso, muchos modelos y modificaciones han sido propuestos.

4.4 PRODUCTIVIDAD

En sistemas continuos la productividad, P, está definido por:

$$P = DX \quad \text{ó} \quad X = \frac{P}{D} \quad (31)$$

sustituyendo X en la ecuación (30):

$$\frac{P}{D} = Y \left(S_0 - \frac{DK}{D_c - D} \right) \quad (32)$$

ó

$$P = DY \left(S_0 - K \left(\frac{D}{D_c - D} \right) \right) \quad (33)$$

La productividad puede ser planteado como una función de la velocidad de dilución:

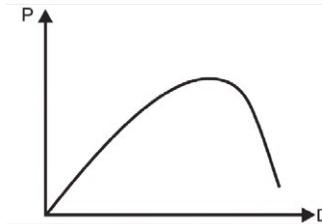


Fig. 12. Productividad en función de la velocidad de dilución.

La velocidad de dilución necesaria para obtener una máxima productividad puede ser calculada haciendo la primera derivada de la ecuación (33) igual a cero. Luego:

$$D_m = D_c \left[1 - \left(\frac{K}{K + S_0} \right)^2 \right] \quad (34)$$

La productividad máxima no necesariamente ocurre a una velocidad de dilución que corresponda a la producción máxima o conversión de sustrato a células. En consecuencia, pruebas de optimización frecuentemente deben ser efectuadas en estos procesos tomando en cuenta la productividad, rendimiento de conversión y el sustrato residual en el efluente.

5. LIXIVIACIÓN EN COLUMNA

A menudo, se obtienen datos más confiables sobre las condiciones reales de lixiviación en pilas a través de pruebas de lixiviación en columna.

Para llevar a cabo estas pruebas el mineral se coloca dentro de las columnas. Una columna, generalmente, está formada por un tubo de PVC de un diámetro apropiado. La parte inferior del tubo está provisto de una placa del mismo material perforada, de tal manera que sirva de soporte al mineral cargado y al mismo tiempo permita el paso de la solución impregnada.

Para captar la solución impregnada se requiere de un recipiente que debe estar colocado en la parte inferior de la columna, como se muestra en la Fig. 13. La columna estará soportada por medio de barras o por un parante de fierro, lo cual debe ser de fácil manipuleo para cuando se quiera eliminar el mineral que ya ha sido lixiviado, quedando entonces lista para otra prueba.

La solución puede ser recirculada continuamente, o bien en forma intermitente mediante el empleo de aire o una bomba peristáltica. Estas soluciones pueden ser descartadas después que han alcanzado una concentración de cationes previamente fijados. Este es el único sistema que permite utilizar muestras de granulometría grande y que simula en mejor forma las condiciones de una pila en escala natural.

Las pruebas en columna permiten determinar con cierta confiabilidad los siguientes factores.

- Efecto del tamaño de partícula
- Velocidad de extracción
- Extracción total
- Decrepitación del mineral
- Migración del mineral
- Formación de capas impermeables
- Precipitación de sales de fierro férrico.

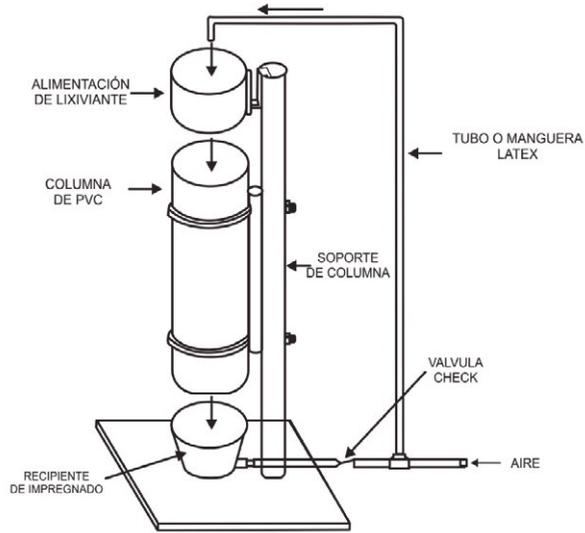


Fig. 13. Columna de Lixiviación.

Comúnmente, los tamaños de partículas con los cuales se operan las columnas son los siguientes:

- 1"
- 1" + 3/4"
- 3/4" + 1/2"
- 1/2" + 1/4"
- 1/4" + 10#
- 10#

La velocidad de extracción es obtenida calculando la pendiente de la parte recta de la curva extracción Vs tiempo Fig. 14.

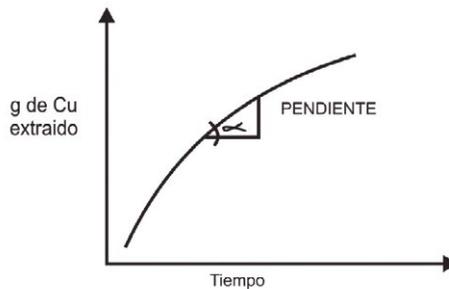


Fig. 14. Cinética de lixiviación expresada en g de Cu extraído por tiempo de lixiviación.

Curvas típicas del efecto de tamaño de partícula sobre la extracción de cobre en un período de tiempo se muestran en las Figs. 15 y 16.

Análisis de malla antes y después de la lixiviación deben ser efectuadas para determinar el porcentaje de decrepitación.

Si el tamaño o altura de la columna así lo permite, sería interesante también determinar la distribución de los diferentes tamaños de partículas de acuerdo a la profundidad o altura de la columna.

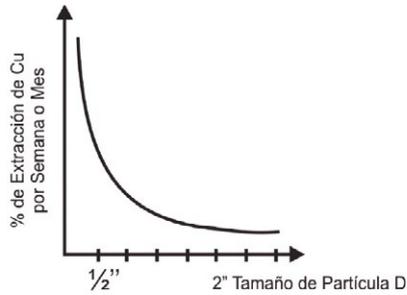


Fig. 15. Extracción de cobre en función del tamaño de partícula.

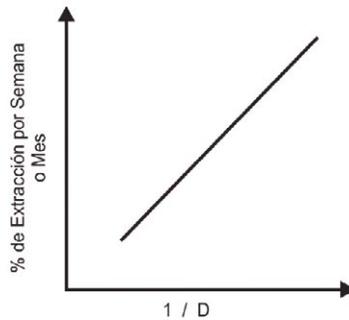


Fig. 16. Transformación de la Fig. 15 en función de la inversa del tamaño de partículas.

Es posible que la distribución de las partículas muestre la siguiente tendencia Fig. 17.

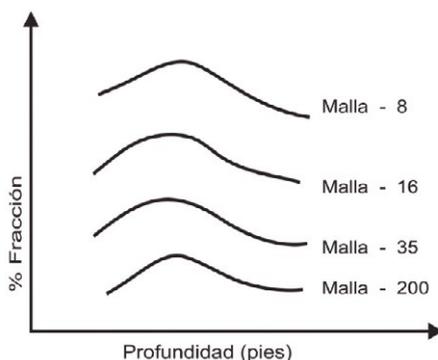


Fig. 17. Distribución de las partículas en función de la profundidad.

Otro aspecto importante a estudiarse es el perfil del pH en función de la profundidad. Este estudio es interesante, sobre todo, en minerales consumidores de ácido o al menos no productores de ácido, puesto que una elevación en el pH en un punto cualquiera, detendrá el ataque del mineral y favorecerá la precipitación de sustancias tales como el hidróxido férrico que impermeabilizará la pila o columna. Una curva típica del perfil del pH se muestra en la Fig. 18.

Las pruebas de columna permiten, asimismo, determinar el perfil de la extracción de cobre en función del tiempo y del tamaño de partícula. La concentración de las soluciones obtenidas para un tamaño de partícula en un período de tiempo permitirá obtener información básica para el diseño de una pila a escala piloto. Generalmente, el perfil de la concentración de cobre toma la siguiente configuración Fig. 19.

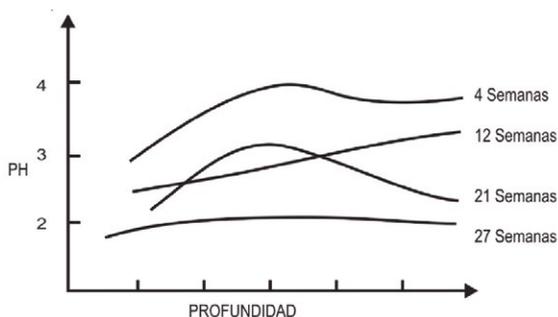


Fig. 18. Efecto del cambio del pH a través de la profundidad como función del tiempo de lixiviación.

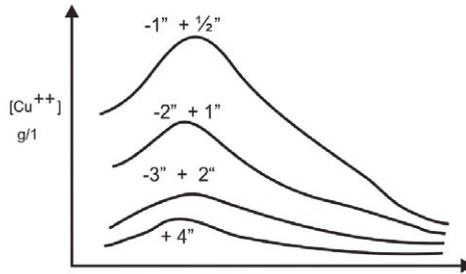


Fig. 19. Concentración de cobre en función del tiempo de lixiviación a la variación del tamaño de partícula.

Se observa por esta Figura que al tiempo final de lixiviación el grado de cobre en las soluciones obtenidas será aproximadamente el mismo. Esto es parcialmente explicado por el hecho de que las partículas grandes contienen, generalmente, menos cobre o metal valioso a extraerse, que las partículas pequeñas.

Por otro lado, también se puede ver que aunque el período de extracción del metal usando partículas grandes o pequeñas es aproximadamente el mismo; la concentración de las soluciones obtenidas difiere notablemente. Esto obligaría, en el caso de partículas grandes, a incrementar la altura de la pila y/o recircular las soluciones para obtener una solución más concentrada, adecuada para su tratamiento en una planta de cementación o extracción por solventes.

En el caso de las partículas pequeñas, en cambio, la recirculación no es aconsejable y la altura de la pila no es su factor limitante. Sólo habría que cuidar la adecuada oxigenación de la pila construyéndola de una altura relativamente baja, entre 30 – 50 pies.

Sin embargo, en condiciones reales de planta, tales situaciones son muy improbables que se presenten. El mineral estará constituido, por lo general, de amplia gama de tamaños de partículas que probablemente vayan de malla-100 a partículas de 10". En este caso, es necesario conocer el tamaño promedio de partículas y la distribución aproximada de los tamaños de partícula en porcentaje de todo el cuerpo mineralizado. Como la extracción, velocidad de extracción, concentración de las soluciones y tiempo de lixiviación son conocidos para los principales tamaños de partícula; entonces, la concentración de las soluciones a obtenerse para una altura imaginaria pueden ser predecidas. En este punto, es aconsejable efectuar pruebas de columna con este tipo de mineral con distribución de partículas de tamaño promedio.

Es evidente que si la recirculación no es posible, la altura de la pila estará determinada fundamentalmente por los siguientes factores:

- Concentración de la solución impregnada
- Grado de decrepitación del mineral
- Grado de compactación del mineral
- Porcentaje de finos.

Una práctica importante dentro de las pruebas en columnas constituye la implementación de un circuito continuo de lixiviación – recuperación de valores, que incluya precipitación con chatarra de hierro o extracción por solventes y electrodeposición. Un esquema simplificado se puede ver en la Fig. 20.

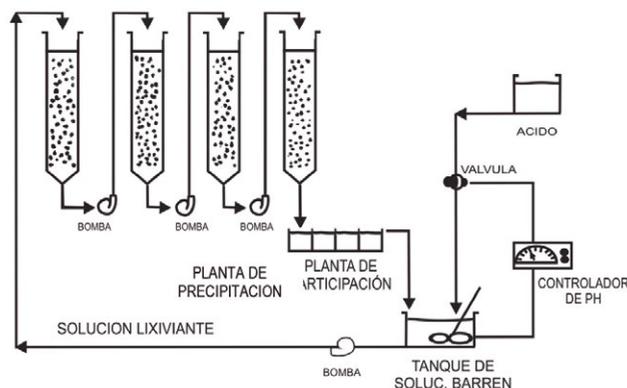


Fig. 20. Circuito cerrado de lixiviación – recuperación de valores (cementación).

La solución cola de la planta de precipitación es recirculada a las columnas de lixiviación.

Por lo general, cuando se efectúan estudios de lixiviación para tratar minerales de baja ley el volumen o tonelaje de éstos es grande, del orden de millones de toneladas. Por consiguiente, las pilas comerciales serán de un volumen y altura considerable (mayor de 30') que permitan tratar económica y rápidamente grandes tonelajes a la vez. Esto indica, dadas las alturas mínimas a considerarse, que la concentración de las soluciones serán, asimismo, relativamente altas. Digamos 0.6 – 0.8 g/l, lo cual imposibilita su recirculación, pues transferencias de metal de la solución al mineral podrían ocurrir por difusión, sobre todo, si se tratan de minerales de bajísima ley (menos 0.5%).

Sin embargo, la recirculación es también practicada a escala comercial y su aplicación merece un cuidadoso estudio.

Una vez estudiados detenidamente estos parámetros en laboratorio, el escalamiento a condiciones de planta piloto no debería presentar mayores dificultades.

3

LIXIVIACIÓN A NIVEL PILOTO E INDUSTRIAL

1. TÉCNICAS DE LIXIVIACIÓN

En general, las técnicas de lixiviación que se emplean pueden ser divididas en:

- Lixiviación in situ, en botadero y en pila.
- Lixiviación por percolación
- Lixiviación por agitación.
- Lixiviación en estanque
- Lixiviación a presión

1.1. LIXIVIACIÓN IN SITU, EN BOTADERO Y EN PILA

Éstas técnicas son similares en operación, existiendo solamente ciertas diferencias que podemos apreciar en la definición de cada uno.

1.1.1. Lixiviación in situ

Se refiere a la lixiviación de minerales de baja ley previamente fragmentadas, abandonadas en una mina después de las operaciones de minado o la aplicación de soluciones lixiviantes directamente en un cuerpo mineralizado fracturado. Los principales tipos se muestran en la Fig. 1 y pueden ser:

- a) Minas abandonadas con zonas fracturadas.
- b) Yacimientos profundos menores a los 300 metros. En ellos pueden establecerse ciclos de lixiviación y oxidación. Hay drenaje.
- c) Yacimientos profundos en los que no es necesario el drenaje.

Un esquema de operación de una lixiviación in situ se muestra en la Fig. 2.

La lixiviación in situ, ha estado limitada a la extracción principalmente de cobre y uranio a partir de depósitos de muy bajo grado. Sin embargo, en el futuro

ésta técnica versátil será utilizada para la extracción de, prácticamente, todos los metales.

VENTAJAS DE LA LIXIVIACIÓN IN SITU

1. La lixiviación in situ es ambientalmente más atractiva debido al menor desorden que se genera en la superficie, a la utilización de menos cantidad de agua y a una menor contaminación del aire.
2. Las operaciones de lixiviación in situ pueden ser puestas en práctica con un mínimo de capital y costos de operación.
3. A causa de su ventaja económica, la lixiviación in situ se puede aplicar a depósitos de bajo grado aumentando, de ese modo, las reservas de mina y mejorando la utilización de las fuentes de mineral.
4. La lixiviación in situ puede ser aplicada a depósitos de minerales situados a mayores profundidades, es decir, a depósitos que no pueden ser económicamente operados por minado subterráneo convencional.
5. La aplicación de una lixiviación in situ permite la recuperación de los metales a partir de las soluciones de lixiviación como un producto final.
6. La lixiviación in situ puede ser usada, conjuntamente con las operaciones de minado convencionales existentes, para aumentar la rentabilidad total de la operación.

DESVENTAJAS DE LA LIXIVIACIÓN IN SITU

1. Durante la lixiviación in situ se corre el riesgo de contaminar el agua del subsuelo si la operación no es bien efectuada.
2. La existencia de problemas físicos y químicos del material puede limitar la aplicación de la lixiviación en el lugar.
3. Desde que los sistemas básicos de la lixiviación in situ se encuentran ocultos a la vista, el control de la operación de lixiviación es muy difícil. Además se necesita equipos o instrumentos sofisticados.
4. La experimentación de una lixiviación in situ requiere pruebas de campo, las cuales a veces presentan dificultades y son costosas.

PARÁMETROS QUE CONTROLAN EL PROCESO

La extracción de metales in situ está gobernada por varios factores:

- a) Aspectos geológicos y mineralógicos.
- b) Elementos de la fase de lixiviación.
- c) Solubilidad de metales en varios reactivos de lixiviación.
- d) Efecto de la fragmentación y tamaño de mineral.
- e) Aplicación y regeneración de soluciones.
- f) Recuperación de metales a partir de las soluciones de lixiviación.

NECESIDADES DE INVESTIGACIÓN

Aunque en la última década la lixiviación in situ ha avanzado como una opción viable económicamente para varios depósitos de minerales marginales de cobre, oro y uranio; todavía presenta aspectos que requieren de investigación adicional:

Las áreas principales que requieren investigación adicional son:

1. Medición de las propiedades físicas e hidrológicas de los depósitos de mineral en el lugar.
2. Perforación y carga de dinamita controlada para obtener la fragmentación deseada.
3. Optimización de los sistemas de inyección y recuperación.
4. La lixiviación efectiva de las partículas de mineral dispersadas.
5. Oxidación máxima de los minerales sulfurados.
6. Modelación y simulación así como escalamiento de laboratorio y datos de pruebas de campo.
7. Optimización de los parámetros de operación para una lixiviación efectiva de depósitos primarios situados profundamente.
8. Mejora de controles ambientales.

1.1.2. Lixiviación en botadero (Dump)

Se refiere a la lixiviación en montones de minerales de baja ley. Estos minerales son desmontes o sobrecargas de las operaciones de minado y el botadero es construido sobre el declive natural del terreno y la base debe ser impermeable. Generalmente, es de grandes tonelajes (por ejemplo 5 x 10⁶ ton.). Mayores detalles al respecto se dan en acápites posteriores. La forma de un botadero común puede ser visto en la Fig. 3.

1.1.3. Lixiviación en pila (Heap)

Se refiere a la lixiviación de mineral extraído de la mina, compuesto principalmente por mineral oxidado de baja ley (0.5 – 1%). En este caso, el mineral es aplicado sobre una base impermeable previamente preparada. Por otro lado, el tiempo de lixiviación se da en meses a diferencia de años que se da para los botaderos. La forma de una pila se presenta en la Fig. 4.

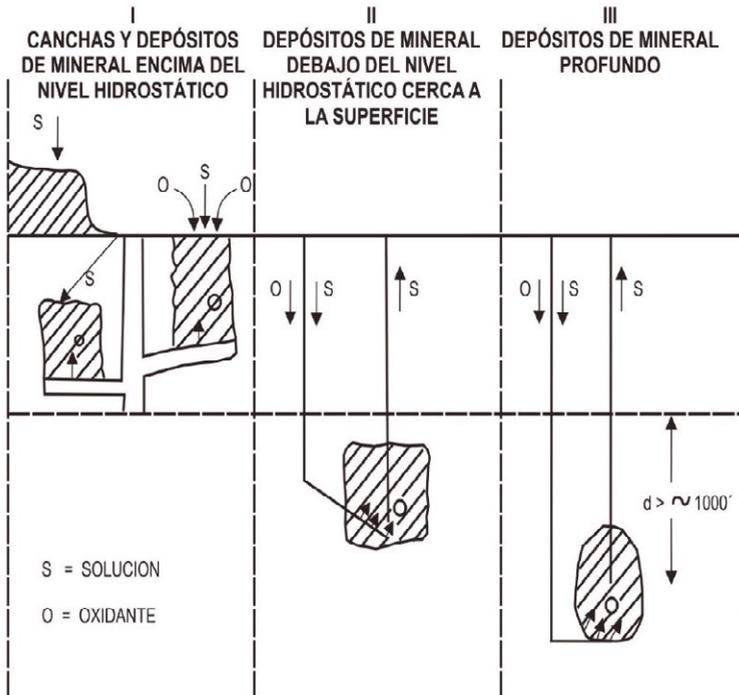
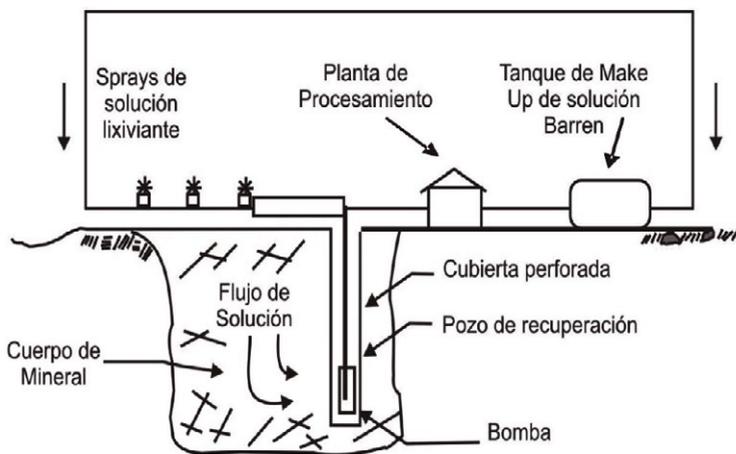


Fig. 1. Tres tipos diferentes de lixiviación in situ.



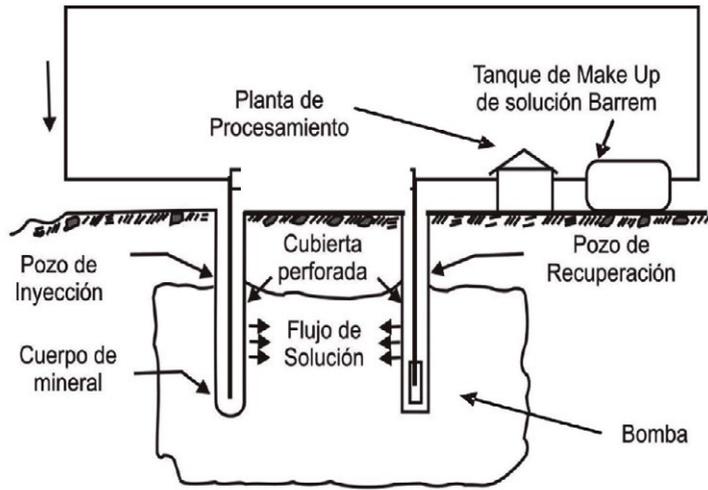


Fig. 2. Esquema de una Operación de lixiviación in situ.

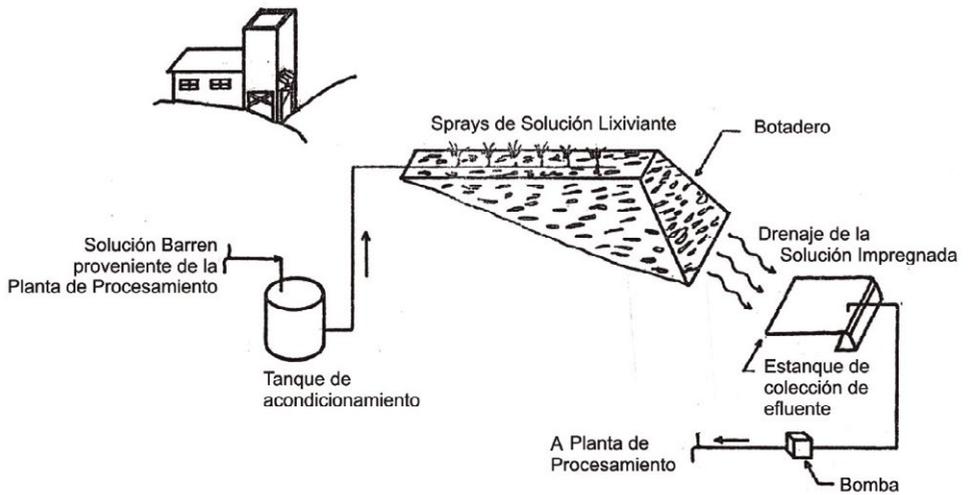


Fig. 3. Esquema de una Operación de Lixiviación en botadero (Dump).

El volumen de las pilas varía de 100,000 a 500,000 ton. con un espesor de 3 a 7 metros, con tamaños de mineral que varía de 2 a 12 pulgadas.

1.2. LIXIVIACIÓN POR PERCOLACIÓN

El término lixiviación por percolación se usa para describir una técnica en la cual la solución lixivante se hace pasar a través de un lecho de mineral hacia arriba o hacia abajo; prefiriéndose, por lo general, el primero.

El tiempo de contacto es mucho mayor para la percolación que para la agitación. Usualmente, el ciclo de lixiviación se completa en 2 a 14 días y extracciones de valores metálicos de hasta 80 a 90% pueden ser obtenidos mediante esta técnica.

Los estanques de lixiviación son construidos generalmente con concreto cubierto, con mezclas de asfalto y arena.

Muchos miles de toneladas de minerales, particularmente los que contienen cobre oxidado, como también uranio, vanadio, y algunos minerales de plata y oro; han sido lixiviados de esta manera.

En la práctica, el mineral será chancado a un tamaño de partícula que oscila entre 3/8'' a 3/4'' y el exceso de finos que son producidos en la etapa de chancado deberían ser eliminados antes que el material sea cargado en los estanques, para prevenir que por esta causa se produzcan serias bajas en permeabilidad.

La lixiviación por percolación se caracteriza porque se efectúa en forma de "batch". Sin embargo, si se desea trabajar en contracorriente la solución más pobre en ácido debe utilizarse para tratar minerales más ricos en cobre, y la solución más rica en ácido utilizarse para los minerales más pobres. Esto repercute en un menor consumo de ácido y en una mayor recuperación de cobre.

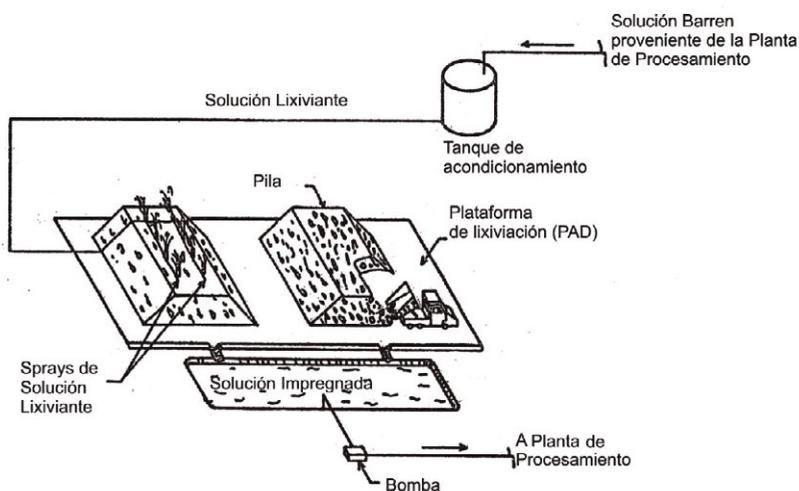


Fig. 4. Esquema de una Operación de Lixiviación en Pila (Heap)

1.3. LIXIVIACIÓN POR AGITACIÓN

Esta técnica se emplea para tratar minerales de alta ley, para concentrados o por necesidad de rapidez en el tratamiento. La agitación también actúa sobre minerales en los que el metal que se busca está en grano muy fino o bien están muy diseminados quedando fuera del alcance de la percolación.

El mineral antes de ser lixiviado deberá de molerse a un tamaño de grano fino (malla -100 a-400). En la lixiviación por agitación el tiempo de contacto generalmente es de horas, pudiendo estar entre 2 a 15 horas.

La lixiviación puede llevarse a cabo en corriente o en contracorriente (se hace necesario emplear la separación sólido/líquido entre cada etapa). Entre los parámetros a tomarse en cuenta en esta técnica figuran: La densidad de pulpa, la granulometría del mineral, acidez final, tiempo de residencia y temperatura.

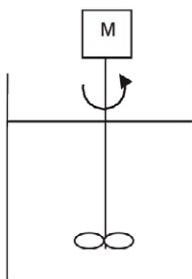
La agitación se puede lograr con aire, como es el caso de las Pachucas; o por agitación mecánica que es la más empleada y en la que se usa un rotor tipo turbina con baffles.

Los concentrados y otros materiales o minerales se someten a una lixiviación después de una molienda para producir el tamaño de partícula óptimo. La densidad de pulpa varía de 40 a 70 % de sólidos.

$$\text{Densidad de pulpa} = \frac{\text{sólidos} \times 100}{\text{sólidos} + \text{líquidos}} = [\% \text{ en peso}]$$

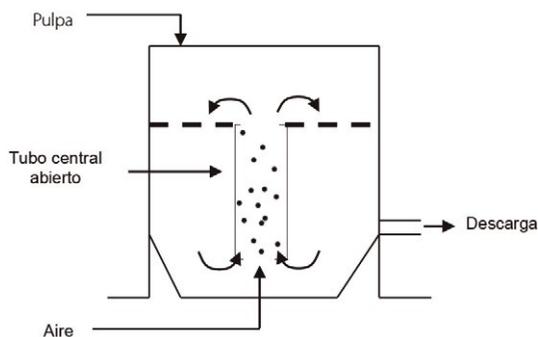
El agente de lixiviación se adiciona al concentrado o mineral y la pulpa es agitada continuamente. La agitación puede ser lograda por:

- a) Paletas agitadas mecánicamente



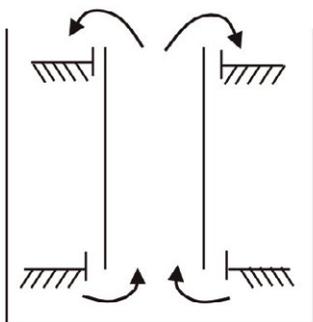
Tanques pequeños de lixiviación de 50 a 200 galones

b) Aire comprimido o tanques Pachuca



Los tanques Pachuca consisten de un tanque cilíndrico de 12 pies de diámetro y 45 pies de altura con fondo cónico de 60°, y son construidos de madera o acero cubierto con jebe. Tienen un tubo central vertical abierto en ambos lados. Se introduce aire comprimido a través de este tubo cuando el tanque está cargado con la pulpa, causando circulación de los materiales hacia arriba por el tubo central y hacia abajo por el espacio anular. Así, el sólido es conservado en suspensión.

c) Agitación mecánica combinada con aire



Para una lixiviación a gran escala, los agitadores DORR son comúnmente usados. Un agitador DORR consiste de tanques circulares con el fondo plano con un tubo central abierto en el fondo, a través del cual se introduce aire comprimido.

Este tubo central tiene brazos de agitación: Uno en la parte superior y otro en el fondo.

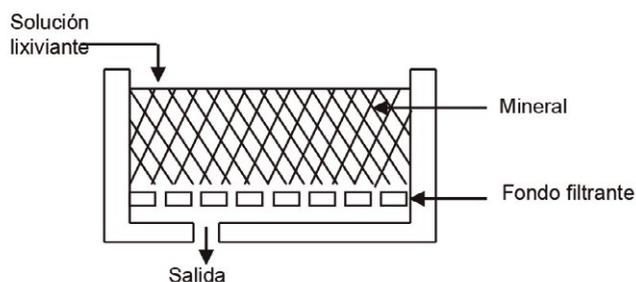
El brazo de fondo está provisto con un juego de hojas y un ángulo tal que ellos pueden llevar cualquier material sedimentado hacia el tubo central, así como también pueden ser impulsados por el aire comprimido. Los brazos superiores

ayudan a distribuir la fase acuosa. La agitación con aire comprimido es apropiado para lixiviaciones donde se requiere el oxígeno disuelto para la reacción del metal.

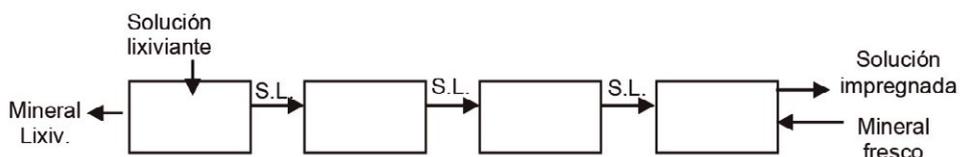
La pulpa lixiviada puede ser llevada a cabo en sistemas de lixiviación simple, doble y triple.

1.4. LIXIVIACIÓN EN ESTANQUE (VAT LEACHING)

El mineral a ser lixiviado es colocado en un estanque equipado con un fondo cubierto con un medio filtrante.



Los estanques son comúnmente dispuestos en sistema en contra corriente



El mineral es adicionado al final de los estanques. La solución fresca de lixiviación es alimentada al mineral lixiviado.

Los estanques que están en uso común tienen una capacidad de 12,000 toneladas de mineral.

Esta técnica de lixiviación en estanque es aplicable a materiales porosos e inaplicable a minerales impermeables (tipo arcilla)

El tamaño de partícula de mineral debe ser regular y homogéneo para lograr altas extracciones. Si el tamaño de partícula no es homogéneo, este conducirá a una lixiviación incompleta y ocurrirán problemas de circulación de solución (ocurrirán canalizaciones). El método no es satisfactorio para el tratamiento de materiales lamosos.

VENTAJAS

La lixiviación en estanques tiene las siguientes ventajas:

- Bajo consumo de ácido.
- Producción de solución impregnada altamente concentrada.
- Eliminación de filtros y espesadores que son costosos.

Cuando la lixiviación es completada, los estanques son vaciados (mecánicamente o manualmente) y un lote nuevo es cargado al estanque.

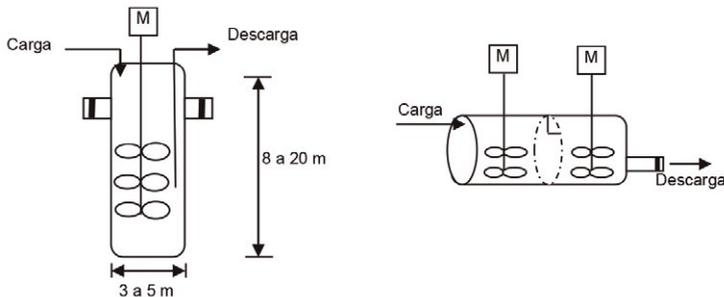
Un análisis típico de soluciones de lixiviación de la Anaconda Copper, Jerinton y Nevada, se muestra a continuación:

Cu^{2+}	= 12	g dm^{-3}
Fe tot	= 7	g dm^{-3}
Fe^{3+}	= 5	g dm^{-3}
Al_2O_3	= 6	g dm^{-3}
H_2SO_4	= 6	g dm^{-3}

Capacidad de planta: 12500 t/d

1.5. LIXIVIACIÓN A PRESIÓN

La lixiviación a presión es llevada a cabo en autoclaves equipadas con agitación, control de revoluciones por minuto y temperatura. Existen autoclaves con arreglos verticales y/o horizontales.



El acero inoxidable es el material resistente a la corrosión y, por tanto, es el más usado. Pero, en algunos casos, aleaciones especiales de titanio, cerámicos o ladrillos resistentes al ácido cubiertos han sido usados.

Algunas autoclaves son equipadas con serpentines de enfriamiento o calentamiento en el interior o fuera de la autoclave.

2. OPTIMIZACIÓN DEL SISTEMA DE LIXIVIACIÓN

Generalmente, el mineral marginal o de desecho es transportado del tajo abierto al lugar donde se construirá el botadero. Dependiendo de la forma como se está trabajando en la mina, en la topografía y en la geología local, los botaderos pueden ser grandes o pequeños. Éstos, se construirán sobre la pendiente de los cerros o en un terreno inclinado.

La optimización del ciclo de lixiviación para botaderos se lleva a cabo mediante la puesta en marcha de una planta piloto, teniendo en cuenta que la velocidad de lixiviación de un sulfuro de cobre está principalmente controlado por:

- a) La velocidad de conversión bacteriana del ión ferroso a férrico.
- b) La velocidad de oxidación del sulfuro por el férrico y el ataque directo por las bacterias.
- c) La velocidad de convección del aire.

La optimización puede proceder a través de 3 vías interconectadas. Estas son, primero a través del manejo de soluciones, segundo a través de mejora en el diseño del sistema; y tercero, a través del ajuste de la población bacteriana y por cambio de condiciones para aumentar la eficiencia bacteriana.

Puesto que el fin primario de una operación de lixiviación comercial es obtener una máxima disolución del metal a partir del mineral en un período de tiempo relativamente corto, una evaluación geológica preliminar y una evaluación de la lixivabilidad del mineral, entre otros, será esencial llevar a cabo.

2.1. EVALUACIÓN GEOLÓGICA

La primera etapa incluye hacer una estimación del tonelaje y grado de los minerales en el botadero. Este incluye muestreo del mineral, digestión por el ácido sulfúrico, pulverización y luego análisis del contenido de metal de los botaderos.

Las muestras deberán ser obtenidas no sólo de la parte superficial sino también de la zona profunda o del interior de los botaderos. Una práctica común es tomar muestras según se va construyendo el botadero, para al final tener un compósito general.

Es importante conocer el porcentaje de contenido de cobre antes de comenzar con las operaciones, de modo que pueda ser determinado el ciclo de lixiviación. Si el contenido de cobre de la solución impregnada disminuye, es necesario determinar si esto es debido a la disminución del contenido de cobre del mineral, bloqueamiento por las partículas finas o precipitaciones por el deterioro de las condiciones favorables para la actividad bacteriana.

2.2. EVALUACIÓN DE LA LIXIVIABILIDAD DEL MINERAL

Esta etapa incluye la realización de pruebas de laboratorio para determinar el grado de lixivabilidad del mineral. El seguimiento para esta evaluación se ha descrito detalladamente en el capítulo II del presente texto.

2.3 MANEJO DE SOLUCIONES

El manejo de soluciones de lixiviación es una de las pocas áreas en la lixiviación que está sujeta al control del operador. El manejo de soluciones en procesos óptimos puede incluir aspectos como la velocidad y modo de aplicación del lixivante, concentración de iones, pH, velocidad de percolación y eficiencia de mojado.

El oxígeno es llevado a la superficie del mineral por procesos difusionales. Por consiguiente, es necesario mantener la capa de agua tan delgada alrededor de las partículas de mineral para crear una menor barrera difusional para el transporte del oxígeno. Aunque es difícil crear estas condiciones en los botaderos, ha sido observado que la lixiviación procede en forma más rápida cuando el sistema es sometido a reposo. Después de este período de reposo debería ser considerado un ciclo de lavado para remover los sulfatos metálicos (sulfato de cobre cristalizado) producido durante dicho período.

Normalmente, no son eficientes velocidades altas de aplicación de solución, puesto que ellos innecesariamente diluyen los contenidos de cobre y hierro en la solución. Balances de calor en los botaderos han mostrado que con velocidades altas de aplicación, el calor generado en los botaderos es removido por la percolación de la solución lixivante a través del mineral. Esta pérdida de calor tendría un factor significativo en la disminución de la velocidad de extracción de cobre desde que las velocidades de lixiviación del sulfuro de cobre casi se duplican por cada 10 °C de aumento de temperatura. Altas velocidades de aplicación de solución y cortos períodos de reposo pueden, entonces, resultar en una reducción de temperatura y causar velocidades de reacción bajas. Evidencias empíricas indican que los períodos de reposo deberían ser, aproximadamente, dos veces la duración de la etapa de lixiviación.

Este procedimiento de lixiviación cíclica puede ser sólo factible cuando el contenido total del sulfuro del mineral es suficiente para permitir la producción biológica de ácido para afrontar el consumo del mismo por la ganga. De otra manera, el pH del líquido aumentará causando la formación de hidróxido férrico insoluble.

Considerando la composición óptima del agua, investigaciones indicaron que el agua fresca acidificada no es apropiada para la lixiviación. Para iniciar la lixiviación es necesario obtener niveles bacteriales de cómo 10^4 a 10^5 células/cc, así como también es necesario el fierro (principalmente Fe^{2+}) en solución a niveles de aproximadamente 0.4 g/l y el pH a niveles como 2.6. Es por consiguiente ventajoso iniciar la lixiviación utilizando aguas de mina u otro lixivante que contenga bacterias ya adaptadas al medio. En consecuencia, en cualquier operación de lixiviación es fundamental el control constante de las características de la solución, requiriéndose entonces de un laboratorio y un equipo técnico para el funcionamiento óptimo del sistema de lixiviación.

2.4 OPTIMIZACIÓN DEL DISEÑO

En la mayoría de las operaciones prácticas de lixiviación la disponibilidad de oxígeno es uno de los parámetros críticos del proceso de lixiviación. El método de aplicación de solución lixivante a la superficie del botadero, la cantidad de finos presente o de

precipitados, el tamaño de partícula, tanto como la altura y forma de la pila, tienen influencia en la cantidad de oxígeno que es capaz de penetrar dentro del botadero.

La solución deberá ser rociada en el botadero de manera que cada gota de solución lleve oxígeno.

Muchos botaderos, en virtud de su modo de construcción, tienen numerosas capas de finos. Esto conlleva a una rápida impermeabilización según transcurre la lixiviación. Por consiguiente, cualquier botadero construido de materiales propensos a producir finos (esto puede ser evaluado en las pruebas en columna) debe tener una altura moderada.

La mineralogía del mineral también influye sobre el diseño óptimo del botadero. Debido a que la oxidación de la pirita genera calor, no es aconsejable tener demasiada pirita presente. Un material con altos contenidos de pirita debe ser lixiviado en botaderos pequeños, exponiendo una mayor área como sea posible para el enfriamiento o aumentando los tiempos de reposo. En general, aumentando el tamaño o altura del botadero se reducirán las velocidades de reacción debido a las altas temperaturas, lo que permitirá una menor actividad bacteriana. Esto causará una declinación en la producción de ácido, un aumento de pH y precipitación de sales de hierro. Tomando en cuenta estos factores muchas investigaciones han concluido en que las dimensiones óptimas del botadero deberían ser de aproximadamente 15 m de alto y 30 m de ancho. Sin embargo, debemos enfatizar que no hay una regla general y el diseño de cada sistema debe estar basado sobre la evaluación en laboratorio del material a ser lixiviado.

El tamaño de partícula juega un papel importante sobre la lixiviación. Sin embargo, optimizar el tamaño de partícula y la distribución para un botadero es una operación difícil y potencialmente costosa. El tipo de roca preliminarmente determina el tamaño de partícula. Una decisión tiene que ser efectuada respecto a la economía asociada con el chancado adicional para aumentar el área de superficie para una lixiviación más eficiente. Si las partículas son chancadas a un tamaño muy pequeño, entonces la adición de partículas grandes para aumentar la aireación y la percolación de la solución debe ser considerada.

2.5 POBLACIÓN BACTERIAL

El tercer camino para optimizar el proceso de lixiviación incluye la población bacteriana misma. Para una actividad óptima de la bacteria, el oxígeno debe ser suministrado al botadero, debe mantenerse un pH ácido y se debe evitar una temperatura excesiva. Los nutrientes requeridos generalmente existen dentro del material del sistema de lixiviación, aunque es recomendable hacer un análisis y adicionar los nutrientes ausentes.

En general, los sistemas de lixiviación en botadero corrientemente operan con una población de bacterias ya existentes en forma natural en el mineral. Estas estarán mejor adaptadas a dicho ambiente. Botaderos nuevos pueden ser necesarios y ventajosos inocular con bacterias apropiadas, si se desea una actividad bacteriana óptima.

3. TÉCNICA DE CONSTRUCCIÓN DE PILAS

La lixiviación en botaderos se emplea para minerales de bajo grado y materiales marginales extraídos en las operaciones de minado.

Los materiales con contenidos de cobre por debajo de aproximadamente 0.5%, considerados no económicamente para la extracción provechosa por los métodos comunes, son lixiviados por este método.

3.1 PREPARACIÓN DEL TERRENO

La mayor parte de los minerales de desecho son depositados sobre la topografía existente. La ubicación del botadero es seleccionado para asegurar una superficie impermeable y utilizar el declive natural del terreno para la extracción y recolección de la solución impregnada de cobre.

Generalmente, las pilas son construidas sobre áreas especialmente preparadas para evitar las pérdidas de solución por filtración. La forma de preparación del terreno puede variar; sin embargo, a continuación se dan lineamientos generales al respecto:

- a) Se extrae la materia orgánica y el suelo es desbrozado y aplanado, eliminándose de la superficie todo material causante de dificultades.
- b) La superficie es rellenada y compactada cumpliéndose las especificaciones de ingeniería necesarias para la colección de la solución impregnada. El compactamiento es efectuado con rodillos vibradores y empleándose agua para tal fin.
- c) La superficie compactada es cubierta con una capa de escoria en un espesor de 4". Este material se moja y compacta con rodillos vibradores.
- d) Luego se adiciona un primer cubrimiento con asfalto MC-1 para asegurar el enlace de la cubierta de asfalto siguiente.
- e) Se coloca la mezcla de asfalto caliente y grava de menos de 3/4 " o escoria y arena con una apropiada relación de grueso a fino. Esta capa tiene un espesor mínimo de 3".
- f) La capa anterior es luego sellada con una capa de asfalto. Un galón de este asfalto cubre aproximadamente 1 m².
- g) El asfalto sellado es cubierto por un cojín de material fino con un espesor mínimo de 12". Esta capa de material fino es cubierta con otra capa de material de derribo de la mina, con un espesor de 5 a 6 pies para evitar que el piso impermeable sea dañado por el material que cae en cascada al momento de la formación del montón.

En algunos casos, si la disponibilidad lo permite, queda el mineral es amontonado sobre la superficie de un viejo lago. Este lecho constituye una base ideal para la operación de lixiviación de una pila, dado que está compuesto de material extremadamente fino.

En otros, la capa de asfalto se cubre con bandas de polietileno de 10 milésimos de pulgada de espesor. El rollo es impulsado sobre la superficie pegajosa, lo que hace

que el polietileno se adhiera al piso. Esta superficie es luego aplanada con un rodillo de goma y cubierto con una capa de 3 a 4 pies de ripios oxidados. Esta base ha dado muy buenos resultados y es económico, y rápido, de preparar.

La arcilla también se presenta como un material que posee características satisfactorias para la preparación de la base de una pila, aunque su uso es ilimitado y requiere de cuidados especiales.

Los geotextiles y geomembranas se han convertido en el material preferido para impermeabilizar la base de las pilas o botaderos. Estas geomembranas son muy prácticas y resistentes al peso del mineral.

A fin de proporcionar una buena oxigenación y favorecer la actividad bacteriana, las pilas pueden ser equipadas con tubos para aire de 4" de diámetro instaladas en la base de la pila, distanciadas a 18 pies. Los tubos son conectados a una compresora de manera que el aire ingrese en la pila.

3.2 MÉTODO DE FORMACIÓN DE UN BOTADERO

El material a lixiviar, en la mayor parte de operaciones, es acarreado del tajo abierto al botadero por camiones o trenes. Se levantan, usualmente, grandes botaderos con elevaciones de 50 a 100 pies, a manera de tener un acarreo mínimo con respecto al grado de ascenso y distancia, y a formar un botadero poroso favorable para la percolación de las soluciones.

La mayor parte de los materiales para la lixiviación en botadero es material de arranque o desbroce de la mina que ha sido extraído como parte de las operaciones normales de minado. Este material contiene grandes bloques de varios pies de largo y algunas toneladas de peso. La mayor parte del material es menor a 2 pies de diámetro y contiene mucho fino. Actualmente el material lixiviado en botaderos es de tamaño pequeño comparado con el empleado en el pasado. La reducción del tamaño es consecuencia del empleo de técnicas mejoradas de disparo en las operaciones de minado.

La mayor parte de botaderos tienen la forma como se indica en la Fig. 5 Esta configuración es consecuencia de los métodos de formación del botadero. El tonelaje de los botaderos varía mucho.

Como consecuencia del tráfico de grandes camiones y aplanadoras en la superficie del botadero, la parte superior del botadero es compactada hasta algunos pies de profundidad. El compactamiento es consecuencia de la acción de las ruedas y del agua de lluvias o agua agregada para evitar el polvo; y forma grandes capas impermeables. Cuando el botadero es construido en varias etapas al final pueden encontrarse varias de estas zonas impermeables.

Según las prácticas usuales de construcción del botadero es imposible evitar la formación de capas impermeables. Por consiguiente, la técnica consiste en permeabilizar estas capas, por ejemplo, por medio de explosiones.

En las operaciones normales de formación del botadero los carros descargan el material al filo del botadero, rodando de este modo el material en un plano inclinado, lo que provoca que el material se segregue, cayendo el material más grueso al fondo. De este modo el material se clasifica en forma decreciente de abajo hacia arriba. El grado de segregación aumenta con la altura del botadero y las zonas de acumulación de material fino forman zonas impermeables al precipitarse las sales de fierro.

Algunos estudios efectuados en botaderos indican que el oxígeno necesario para la conversión de los sulfuros a sulfatos penetra por las caras y los lados. Desde luego esta penetración es dependiente de las características del material del botadero. En el proceso de disolución de los sulfuros de cobre las bacterias cumplen un rol importante. Para que las bacterias cumplan con su cometido es necesario que dispongan de oxígeno y anhídrido carbónico. En consecuencia, la actividad biológica no es efectiva en aquellas zonas donde no llega el aire.

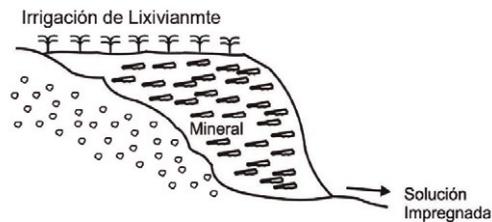


Fig. 5. Forma de un Botadero (Dump)

4. CONDICIONES DE OPERACIÓN

- Lixivianante: Solución ácida de pH 2.0 que contiene aproximadamente 0.6 g/l de H₂SO₄. Posteriormente esta solución contendrá cantidades variables de fierro férrico, lo que alterará la lectura del pH. Por eso, se tratará de mantener concentraciones no mayores de 1 g/l de H₂SO₄.
- Velocidad de Irrigación: Se obtienen buenos resultados empleando flujos de 10 lt/hr/m²; aunque este valor deberá ser determinado para cada caso particular de lixiviación.
- Inoculación de Bacterias: Las bacterias se inocularán en cuanto el pH esté por debajo de 2.5 y muestra una clara tendencia a bajar.

La irrigación del botadero será continua hasta que la concentración de la solución impregnada descienda por debajo de 0.5 g/l de cobre, punto en el cual se empezará a efectuar períodos de reposo.

4.1 CONTROLES A EFECTUARSE

El muestreo y medición de flujos se efectuarán, si es posible, cada hora. Los puntos de control y los análisis solicitados serán los siguientes (Ver diagrama de Flujo Fig. 6):

Muestra	Lugar de muestreo	Análisis (g/l)				
		Cu	Fe/t	Fe ⁺³	H ₂ SO ₄	pH
- Solución lixivante	- Tanque de irrigación	Si	Si	Si	Si	Si
- Solución impregnada	- Entrada al tanque de sedimentación	Si	Si	Si	Si	Si
- Solución concentrada a las celdas de cementación	- Celdas de cementación	Si	Si	Si	Si	Si
- Colas de cementación	- Tuberías de descarga al tanque de colas	Si	Si	Si	Si	Si
- Cemento de cobre	- Descarga de filtro de vacío	Si	Si	---	---	---

Adicionalmente, análisis generales semanales de las soluciones impregnadas se efectuarán con el fin de detectar la disolución de elementos tales como el Mn, Mg, Ag, Mo, Pb, Zn, etc. que podrían afectar el proceso de lixiviación.

4.2 DESCRIPCIÓN DE LAS OPERACIONES

Un diagrama de flujo de una planta de lixiviación que incluye las operaciones de precipitación de cobre utilizando chatarra de hierro y extracción por solventes, seguido de electrodeposición se muestra en la Fig. 6

Algunos detalles en operación y disposición de equipo se describen a continuación.

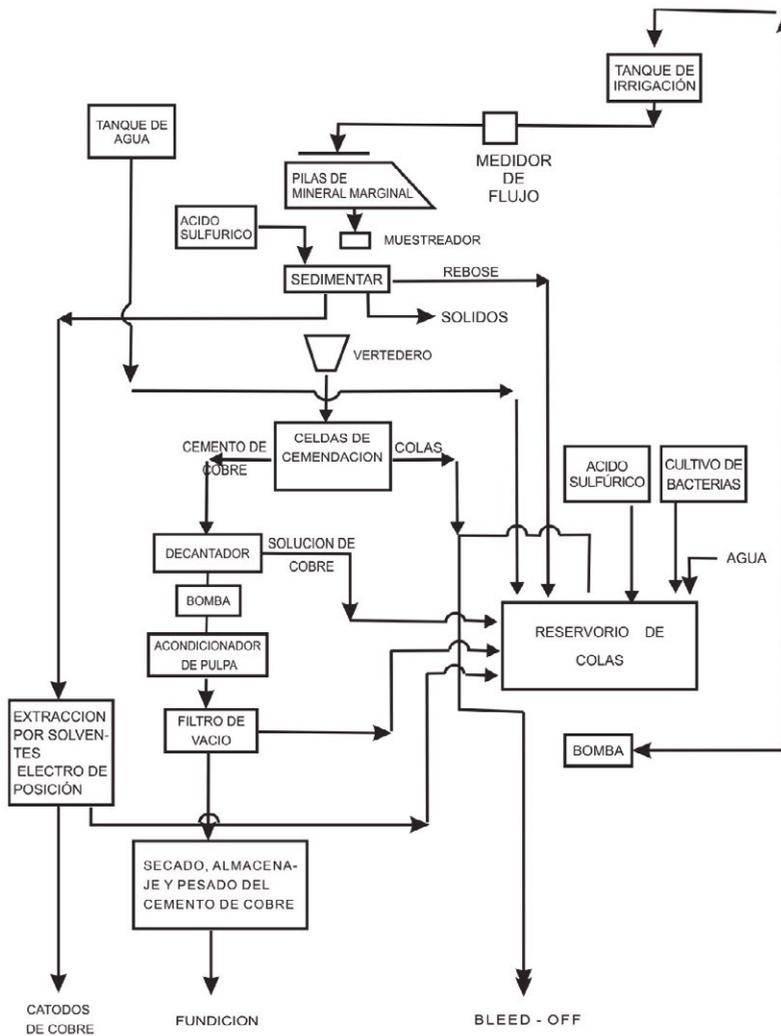


Fig. 6. Diagrama de flujo de una Planta de Lixiviación – Cementación- Extracción por Solventes

- a) **Sistema de Irrigación:** Los puntos de distribución de solución están formados por un pitón de PVC de $\frac{1}{4}$ " sobre el cual se ha fijado un pedazo de manguera látex, que por la presión y velocidad de salida del agua, adquiere un movimiento oscilatorio que permite irrigar en forma uniforme un área de 3 a 4 m de radio.

La tubería de distribución del lixiviante en el botadero tiene la siguiente disposición Fig. 7. (El diámetro de las tuberías puede variar dependiendo del tamaño de operación).

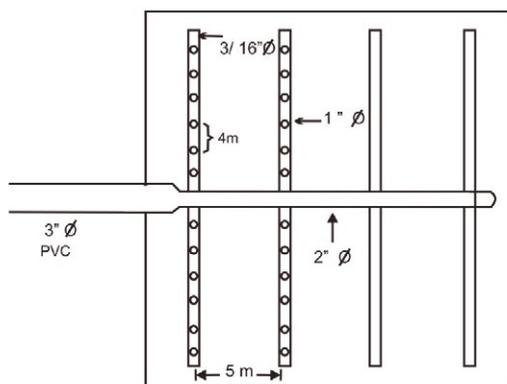


Fig. 7. Distribución de las tuberías para la solución lixivante.

- b) La solución impregnada proveniente de la pila será colectada en los canales situados alrededor del botadero. Esta solución será retenida en un pequeño pozo para efectuar una sedimentación preliminar. Las soluciones de rebose se conducirán al tanque de sedimentación por gravedad.
- c) **Celdas de Cementación:** La precipitación del cobre se efectuará con chatarra de hierro. El tiempo de retención de las soluciones impregnadas en las celdas de cementación estará entre 20 a 25 minutos. De ser necesario, el pH de la solución impregnada será regulada a 2.0 con adición de H_2SO_4 con el fin de evitar una excesiva precipitación de hierro debido a cambios de pH que pueden ocurrir durante la cementación.

El cemento de cobre precipitado en las celdas será lavado con solución clara, luego de una operación de sedimentación adecuada. Las pulpas obtenidas con 35 a 40% de sólidos serán bombeadas al filtro de vacío para la obtención final del queque de cemento de cobre.

- d) **Reservorio de Colas:** En este tanque se ajustará al pH de la solución lixivante a 2.0 con la adición de H_2SO_4 . Asimismo, la inoculación de bacterias, adición de agua de compensación y la posible adición de nutrientes bacteriales, también serán efectuadas en este tanque.
- e) **Tuberías:** Todo el sistema de tuberías es de material PVC. Las válvulas empleadas, a excepción de las válvulas de salida de la bomba y tanque de irrigación, son también de PVC.
- f) **Tanques:** Los tanques de sedimentación, de colas y las celdas de cementación, son de concreto recubiertos de 2 capas de breá. El tanque de irrigación es de hierro recubierto interiormente con plomo.

- g) **Purgas (bleed - off)** periódicos de solución circulante podrían ser efectuadas si las concentraciones de hierro se elevan a valores excesivamente altos (mayores a 10 g/l). Es evidente que un control y operación adecuada en la etapa de cementación ayudarán también a mantener bajas concentraciones de hierro.

5. SOLUCIÓN LIXIVIANTE

En la mayor parte de botaderos la solución barren de la etapa de precipitación o extracción por solventes es recirculada junto con el agua de reemplazo y ácido sulfúrico. El agua de reemplazo es adicionado para compensar las pérdidas por filtración y evaporación. El ácido debe dar un pH de 1.5 a 2.0. Este pH se mantiene en ese rango con los siguientes fines:

1. Tener suficiente ácido para la disolución de cobre.
2. Para mantener y estimular la actividad de las bacterias responsables para la oxidación de los sulfuros y el hierro ferroso.
3. Minimizar la hidrólisis y precipitación del hierro y otros metales en la superficie o en el interior del botadero.

El agua adicionada proviene de varias fuentes, puede ser de mina, lluvia y ríos.

5.1 MÉTODOS DE ALIMENTACIÓN DE SOLUCIÓN LIXIVIANTE

Los métodos de alimentación de la solución lixiviante varían; sin embargo, pueden distinguirse las siguientes técnicas generales:

1. Rociamiento a través de tubos de plástico perforados, alineados y espaciales en la superficie del botadero.
2. Rociamiento por medio de tubos quirúrgicos adheridos a una serie de pequeños nipples (pitones) fijados en las líneas de distribución de la solución.
3. Rociamiento con toberas, especialmente construidas.
4. Métodos de inundación o áreas pileta.
5. Sistemas de inyección de soluciones con tubos verticales.

El método de aplicación de solución lixiviante estará basado en cuidadosos conocimientos del clima, altura del botadero, superficie de aplicación, mineralogía, escala de operación y tamaño del material a lixiviar.

5.1.1 Métodos de rociamiento o sprays

Como ya se mencionó se emplean varios métodos de rociamiento. Su ventaja consiste en que distribuyen uniformemente la solución. Tienen la desventaja de producir una excesiva evaporación. Éste método produce gran oxigenación de la solución ayudando, de este modo, a controlar los depósitos de las sales férricas en la superficie del botadero, de donde pueden ser fácilmente removidas.

El más común de estos métodos es el de los tubos de plástico perforado. La solución es bombeada al botadero a través de una tubería de PVC, que es la que entrega solución al sistema de los tubos perforados. La presión generada por las bombas causa el efecto de spray en los orificios de la tubería. La altura y área cubierta por el spray es función de la presión.

Se emplean, también, rociadores de metal o plástico en una plantilla circular de cubrimiento. El tamaño de las gotitas determina la pérdida de evaporación y las gotas grandes causan menos pérdidas.

También, está en uso el rociador de tubo quirúrgico. La tubería es muy flexible y reacciona vigorosamente al flujo de solución. Se usa una longitud nominal de 16 pulgadas para impartir un movimiento oscilatorio sin orden a la tubería, generando un efecto de spray circular.

Los métodos de spray se emplean también para irrigar los lados del botadero, los cuales son bien lixiviados por métodos de inundación. Los tubos plásticos de pequeño diámetro son colocados sobre el área en declive desde el tope hacia la base del botadero. Lograr una apropiada cobertura del área en declive es extremadamente difícil debido a que la solución tiende a formar canales o acequias, discurriendo rápidamente sin penetrar la superficie. Esto ocasiona que grandes tonelajes de material queden sin lixiviar.

5.1.2 Inundación

Determinadas áreas del botadero son saturadas por cierto período. A esto sigue un período sin adición de solución. En la práctica actual, una sección del botadero se inunda con la solución lixivante por un tiempo tal que el contenido de cobre de la solución efluente del botadero haya caído bajo un valor predeterminado. Luego continúa un período de reposo sin aplicación de solución. Se ha determinado que el método de mojado y reposo o período seco da los mejores resultados en eficiencia de disolución y extracción de cobre. En los lados del botadero se suele emplear también el método de inundación en combinación con el spray.

El método de inundación, frecuentemente, causa el depósito de hierro en la superficie del botadero. También es posible que ocurra la formación de canales y cortos circuitos de la solución. La velocidad de flujo en los sistemas de inundación es enteramente dependiente de la permeabilidad del botadero.

5.1.3 Inyección con tubos verticales

La solución es introducida a través de tubos plásticos perforados ubicados en el interior del botadero. Los tubos perforados son introducidos a través de perforaciones hechas en un modelo de enrejado de 100 pies y la profundidad de las perforaciones alcanza los 2/3 de la altura del botadero. Las perforaciones son de 6 pulgadas y los tubos perforados de 4 pulgadas. Las

perforaciones varían en modelos de enrejado de 100, 50 y 25 pies. Los huecos del tubo perforado están espaciados a un pie de intervalo y constan de 4 perforaciones de ½ pulgada de diámetro, ubicados a 90º en la circunferencia del tubo. La solución fluye al botadero desde un reservorio elevado. Se hacen canales a lo largo de las líneas del enrejado para que la solución fluya en el tope de los tubos plásticos y hacia debajo de las perforaciones. El método promueve una perfecta distribución de la solución lixiviante y aire en el interior del botadero. Las áreas en pendiente son también lixiviadas por el método de perforaciones.

Éste método es costoso pero da excelentes resultados. Los sedimentos de las soluciones de lixiviación gradualmente van llenando los tubos, lo que hace que cada vez la solución se descargue a mayor altura. Para corregir este defecto el sedimento es sacado a presión y la lixiviación puede comenzar nuevamente sin dificultades. Con un espaciamiento de 25 pies, los tubos permiten un excelente mojado y, por consiguiente, una buena disolución del cobre.

Es frecuente encontrar que la solución efluente del botadero puede ser enriquecida sólo hasta cierto grado. Este enriquecimiento máximo suele ser encontrado en botaderos de aproximadamente 50 pies de altura. En consecuencia, la velocidad óptima de aplicación de la solución lixiviante es una función directa de la altura del botadero, de la permeabilidad y del enriquecimiento máximo que puede alcanzar la solución efluente. Velocidad de aplicaciones demasiado altas diluyen la concentración del cobre en la solución enriquecida, causando dificultades en la etapa de precipitación y aumentando los costos de bombeo. Debido a las muchas variables que intervienen en las operaciones de lixiviación cada caso requiere un trato particular para encontrar las mejores condiciones.

Uno de los requerimientos más importantes en las operaciones de lixiviación de botaderos es la perfecta distribución de la solución a través del botadero. Una distribución ideal llenaría todos los vacíos existentes en el botadero. Sin embargo, la existencia de numerosos problemas inherentes a la mayor parte de operaciones de lixiviación dificulta la obtención de una distribución ideal.

En la mayor parte de botaderos se produce una separación del material en fino y grueso. Los métodos de formación del botadero producen capas alternadas de material fino y grueso en el interior del botadero. La solución fluye a través de los cursos de menos resistencia en el botadero, por consiguiente, cuando los botaderos contienen capas de material fino y grueso, la solución puede atravesar horizontalmente en el interior del botadero y descargar por los lados en lugar de hacerlo por la base.

6. SOLUCIÓN IMPREGNADA

Operaciones de lixiviación presentan curvas características de los contenidos de cobre en las soluciones impregnadas. Las soluciones, inicialmente, alcanzan su mayor concentración de cobre debido a que ocurre la lixiviación de las formas fácilmente solubles; sin embargo, según transcurren los días se observa una caída lenta de dicha concentración.

La recuperación de cobre de la solución impregnada (rica) se realiza a través de Cementación con chatarra de hierro o por Extracción por Solventes.

El hierro, por otro lado, deberá mantenerse de preferencia en concentraciones menores a 5 g/l, dado que concentraciones mayores presentan el riesgo de producir masivas precipitaciones de hidróxidos por alteraciones de pH. Evidentemente, un punto de control está en las celdas de cementación desde que este proceso, necesariamente, produce hierro adicional ya sea por la transferencia misma con el cobre o por reacciones laterales con el Fe^{3+} y ácido presentes en la solución. El incremento del hierro por efecto del ácido sulfúrico no es muy significativo. En consecuencia, la mayor contribución podría venir del Fe^{3+} cuyo ataque a la chatarra de hierro es cinéticamente la más rápida de las reacciones en cementación, debido a su potencial alto 0.77 V en comparación a la del cobre 0.377 V. En cambio, cuando el circuito incluye extracción por solventes y electrodeposición, no se produce incremento alguno de hierro; presentándose, por el contrario, ventajoso este proceso por el ácido adicional que produce.

La actividad bacteriana existente en cada pila puede ser apreciada cuantitativamente en la capacidad de oxidación del hierro ferroso a férrico este control se realiza por análisis de la solución impregnada.

Las soluciones impregnadas pueden contener otros valores tales como: U, Zn, Al, Mg, Mn, SO_4 , etc., cuya eficiente recuperación daría un mayor atractivo al proceso.

7. LIXIVIACIÓN BACTERIAL DE MINERALES SULFURADOS DE COBRE DE BAJA LEY

La biotecnología tiene aplicaciones en importantes áreas industriales. En el campo minero metalúrgico se está utilizando microorganismos para la recuperación de metales a partir de minerales y para el cuidado del medio ambiente, debido a que facilita la eliminación de elementos contaminantes de las aguas de mina.

Un aspecto fundamental en biolixiviación se refiere a la adaptación de bacterias al mineral. Esto se logra mediante cultivos utilizando aguas de mina en donde estos microorganismos se encuentran en forma natural. Para el tratamiento de sulfuros materia del presente trabajo se usó bacterias del tipo Thiobacillus Ferrooxidans que después de ser adaptadas al mineral reportaron resultados satisfactorios en la recuperación de cobre, plata y oro.

La biolixiviación para la recuperación de cobre a partir de minerales sulfurados de baja ley fue realizada a través de pruebas a nivel de frasco agitado, columnas y pilas de lixiviación. Se han obtenido recuperaciones de Cu del orden de 86% en pilas construidas con roca intrusiva como chalcopirita, y piritita, y con contenidos de 0.5% de cobre.

En general, el beneficio de minerales actualmente está orientado a la aplicación de técnicas convencionales cada vez a mayor escala, debido a que los precios de los metales se encuentran en niveles apreciablemente altos. Estas condiciones favorables para las empresas mineras hacen que no presten atención al desarrollo de nuevas tecnologías por lo que no realizan investigaciones para beneficiar los minerales de baja ley o marginales, o aquellos de difícil tratamiento.

En nuestro afán de contribuir al avance tecnológico en nuestro país, hemos dedicado esfuerzos a la investigación en el campo de la biolixiviación para el procesamiento de minerales de baja ley. En cuanto al cobre, esta tecnología se viene aplicando a nivel industrial con resultados satisfactorios.

Las empresas mineras, debido al buen precio de los metales, muestran poco interés en desarrollar tecnología, tal es así que sus minerales de baja ley los están almacenando como material de desecho. Los recursos minerales se agotarán en el futuro, y cuando ocurra esto, entonces los minerales que fueron almacenados como desechos llegarán a ser minerales de cabeza y requerirán de tratamiento para recuperar los metales contenidos en ellos. Por eso debemos desarrollar tecnología para beneficiar estos materiales. En ese sentido, la biolixiviación se presenta como la tecnología del futuro.

Nuestro país posee un inmenso potencial de minerales de baja ley que con la aplicación de la biolixiviación constituirían fuente adicional de divisas para el país y una mejor utilización de nuestros recursos.

BIOLIXIVIACIÓN DE MINERALES PARA LA RECUPERACIÓN DE COBRE

El mineral utilizado para las pruebas proviene de un depósito porfirítico diseminado de Morococha, originado por la intrusión de cuarzo-monzonita en la roca calcárea original con mineralización de Cu, Zn, Ag, Mo, Bi y Sb. Se ha observado que los mayores componentes minerales presentes son la pirita y chalcopirita. La chalcopirita es uno de los minerales más difíciles de lixiviar.

El mineral presenta la siguiente composición química: Cu = 0.5%, Fe = 9.1%, S = 3.4%, Zn = 0.9% y As = 0.7%.

- PRUEBAS DE BIOLIXIVIACIÓN EN FRASCO AGITADO

Se llevaron a cabo una serie de pruebas a fin de optimizar los parámetros de biolixiviación; sin embargo, solo presentaremos los resultados de pruebas corridas con mineral molido a malla -325 (Tyler). Con fines de comparación se realizaron pruebas utilizando “blancos de referencia” (pruebas sin bacterias) para demostrar la efectividad de la actividad bacteriana en la recuperación de cobre. Al respecto, el Cl_2Hg que es un activo bactericida fue usado para preparar el blanco de referencia.

Las condiciones de las pruebas fueron las siguientes:

BLANCO (Sin bacterias)	ACTIVO (Con bacterias)
- 30 g de min. .325 malla	- 30 g de min. .325 malla
- 70 ml de soluc. pH 2.0	- 70 ml de soluc. pH 2.0
- Bactericida Hg_2Cl (10 ml)	- Inóculo de bacterias 10 ml
- Temp. 30°C, oscuridad, agitación	- Temp. 30°C, oscuridad, agitación
- Tiempo de lixiv.: 32 días	- tiempo de lixiv.: 32 días
- Ph inicial: 4.1	- pH inicial: 4.1

Los resultados obtenidos al cabo de 32 días de biolixiviación se pueden ver en la Fig. 1

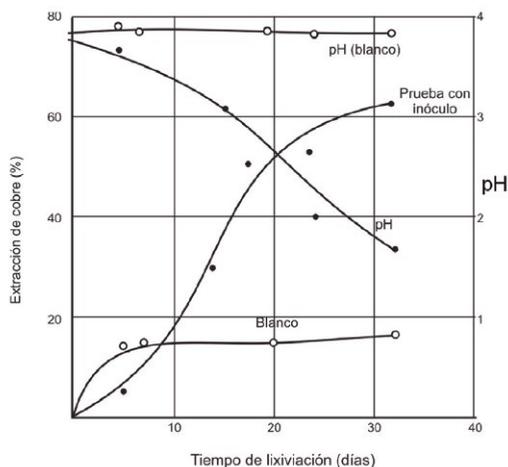


Fig. 1. Biolixiviación de minerales de cobre en laboratorio

Las curvas de la Fig. 1, nos muestran la notable diferencia que existe entre la lixiviación en presencia de bacterias y la lixiviación puramente química. Luego de un periodo de 32 días, la extracción de cobre para la lixiviación en blanco solo alcanzó el 16%, mientras que en la biolixiviación se alcanzó una extracción de 62%.

Estos resultados indican la necesidad de disponer de elementos catalizadores en las reacciones de extracción, tales como las bacterias (*Thiobacillus Ferroxidans*) y el Fe^{3+} . Considerando que el Fe^{3+} es un producto de la actividad bacteriana y que el Fe se encuentra disponible en el mineral, la bacteria adquiere una importancia primordial en el proceso, cuya actividad es necesario promover dentro del mineral.

- PRUEBAS DE BIOLIXIVIACIÓN EN COLUMNAS

Datos más confiables sobre las condiciones reales para una biolixiviación en pilas se obtienen a través de pruebas de lixiviación en columnas con minerales sometidos a chancado. En estas pruebas se estudiaron el efecto de los siguientes parámetros:

- Efecto de la inoculación de bacterias.
- Efecto del tamaño de partícula del mineral
- Efecto del pH.
- Efecto del Fe^{3+} .
- Efecto de la altura de estrato de mineral.
- Efecto de los periodos de reposo.

No se presentan los resultados en detalle de estos estudios debido a la amplitud de los mismos y dado a que el objetivo del presente trabajo es también abarcar aspectos referidos a la biolixiviación de minerales conteniendo plata y oro.

- BIOLIXIVIACIÓN EN PILAS PILOTO

En esta parte, se muestran resultados de las operaciones de tres pilas piloto, construidas con minerales tal como salen del tajo abierto, para evaluar a nivel de planta las condiciones y características de la biolixiviación de los minerales de Morococha.

Extensas pruebas efectuadas a nivel de laboratorio habían mostrado la lixiviabilidad de estos minerales, por lo que era necesario realizar pruebas a escala piloto para confirmar estos resultados y determinar confiablemente los parámetros de lixiviación a mayor escala.

Se construyeron tres pilas piloto cuyas características fueron:

PILA	TIPO DE MINERAL	ALTURA (m)	AREA SUP. (m ²)	PESO MINERAL (tn)	ANAL. QUIMIC. %	
					Cu	Fe
1	Tactita	9.6	450	16957	0.57	9.6
2	Tactita + Intrusivo	13.7	1200	36134	0.60	7.4
3	Intrusivo	9.0	19245	19245	0.46	5.0

- CONDICIONES DE LIXIVIACIÓN

Las tres pilas se operaron bajo las siguientes condiciones:

- Lixivante: pH 1.7 a 2.0
- Velocidad de irrigación: 10 l/h/m²

Cultivos bacteriales preparados en laboratorio han sido inoculados a las pilas. La adaptación bacterial lograda no ha sido uniforme en las pilas; mientras que en las pilas 2 y 3 se ha logrado una notable actividad bacterial. En la pila 1 no se logró debido al tipo de mineral y a una restringida difusión de oxígeno por la mayor compactación a que se vio sometida esta pila durante la etapa de construcción.

- EXTRACCIÓN DE COBRE

Las extracciones de cobre obtenidas en las tres pilas se pueden ver en el siguiente cuadro y en la Fig. 2.

Pila	Tiempo de Lixiv. (días)	Extracción Cu (%)	Cu extraído (Kg)
1	355	38.0	36729
2	375	52.9	114689
3	369	86.7	76753

La actividad bacterial revelada por la presencia masiva de iones Fe³⁺ en las soluciones impregnadas fue mayor en las pilas 2 y 3, y pobre en la pila 1, Esto indica la existencia de algunos factores limitantes en la difusión de oxígeno en el mineral.

La difusión de oxígeno (aire) está en función de la permeabilidad de la pila, la cual a su vez depende de la tendencia al fracturamiento del mineral, del grado de compactación y el porcentaje de finos.

En la pila 1 se logró una extracción de cobre de 38% para un tiempo de lixiviación de 355 días, la pila 2 construida con una mezcla de mineral (tactita + intrusivo) alcanzó una extracción de cobre de 52.9% y la pila 3 construida con roca intrusiva registró una recuperación de cobre de 86.7%. Esto evidencia que en la pila 3 hubo una buena actividad bacteriana, por lo que se puede concluir que la roca intrusiva es apropiada para la biolixiviación.

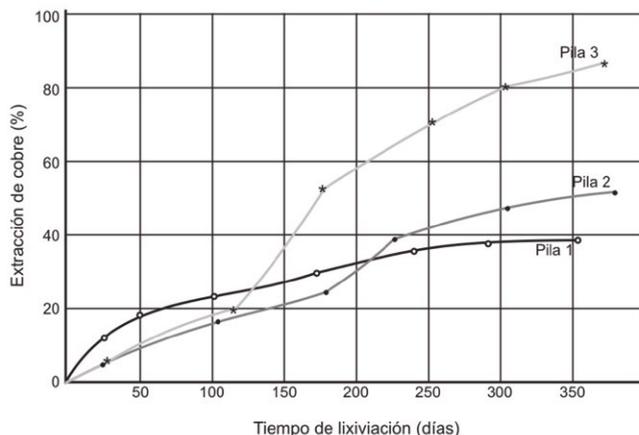


Fig. 2. Biolixiviación de minerales de cobre en pila.

CONCLUSIONES

Las pruebas de lixiviación química (sin bacterias) realizadas con mineral fino (tactita + intrusivo) han reportado recuperaciones de cobre de solo 16%, comparado a una recuperación de 60% cuando este material fue sometido a biolixiviación. A nivel de planta piloto, se alcanzó una recuperación de cobre de 86.7% para el mineral tipo intrusivo tal como sale de mina; es decir, sin ser sometido a chancado. Se trata, entonces, de un mineral apropiado para ser tratado por biolixiviación.

Como resultado de la biolixiviación de minerales de cobre se obtiene una solución que contiene cobre (solución impregnada). La siguiente etapa consiste en recuperar este elemento en forma metálica. Al respecto, en el siguiente capítulo se desarrollan las siguientes técnicas para tal fin.

- Cementación con hierro seguido de fundición y refinación.
- Extracción por Solventes seguido de electrodeposición.

4

RECUPERACIÓN DE COBRE DE LA SOLUCIÓN IMPREGNADA PROVENIENTE DE BIOLIXIVIACIÓN

La cementación, uno de los más antiguos procesos hidrometalúrgicos para la recuperación de valores metálicos disueltos a partir de una solución acuosa. Este proceso se ha usado extensamente para la recuperación de metales y la purificación de electrolitos. Ejemplos clásicos de importancia comercial incluyen: La cementación del cobre con hierro, y la cementación de cadmio de soluciones de sulfato de zinc electrolítico con zinc metálico.

En el pasado, muchos trabajos de investigación fueron ejecutados para un mejor entendimiento del antiguo arte de cementación. El avance de mayor significancia, desde el punto de vista industrial, ha sido el desarrollo de los conos de cementación de cobre diseñados para reemplazar a las bateas de celdas comunes.

1. CEMENTACIÓN CON CHATARRA DE FIERRO

Comúnmente se le describe como el desplazamiento de iones metálicos nobles por aquellos de un metal más reactivo a partir de soluciones acuosas. En el caso específico del cobre y hierro, el primero queda adherido en la superficie del último a manera de un “cemento”, el cual se desprende debido a la agitación existente. Desde un punto de vista más restringido se le puede considerar como una reacción electroquímica, en donde los electrones no son intercambiados en un mismo sitio de la superficie. Produciéndose así semireacciones en puntos separados por una distancia finita, la cual tiene necesariamente que ser una fase sólida conductora o semiconductor. La Fig. 1 muestra objetivamente el modelo anteriormente mencionado:

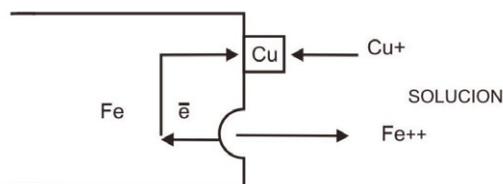


Fig. 1. Modelo electroquímico para la cementación de cobre con hierro.

La reacción total es la siguiente:

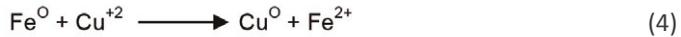


La cual puede desarrollarse en 2 semireacciones:



1.1. QUÍMICA DE LA CEMENTACIÓN

Cuando una pieza de hierro metálico es sumergida en una solución acuosa conteniendo iones cobre, el hierro tiende a entrar en solución mientras que el cobre tiende a precipitarse. La fuerza electromotriz para el proceso es el potencial electroquímico para la reacción:



Este potencial es la diferencia entre los potenciales de media celda del cobre y del hierro. Es decir:

$$E = E(\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}^{\text{O}}) - E(\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Fe}^{\text{O}}) \quad (5)$$

Estos potenciales están relacionados a sus potenciales electroquímicos estándar, y en las actividades de los iones en solución por la ecuación de Nernst:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{\text{O}}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{\text{O}}}^{\text{O}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{Cu}^{2+}}} \quad (6)$$

(estándar)

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{\text{O}}} = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{\text{O}}}^{\text{O}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \quad (7)$$

(estándar)

Donde: T = Temperatura °K; F = constante de Faraday 96, 500 culombios por peso equivalente gramo; R = constante de gas 8.31 Joules, a partir del cual:

$$E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{\text{O}}}^{\text{O}} - E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{\text{O}}}^{\text{O}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} \quad (8)$$

Los potenciales de reducción estándar para cobre y hierro son + 0.34 y – 0.41 voltios respectivamente, de modo que en términos numéricos, la ecuación (8) llega a ser:

$$E = +0.75 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} \quad (9)$$

La reacción (4) procederá hasta que el potencial electromotriz se aproxime a 0 voltios, que es la condición al cual los metales y iones se aproximan al equilibrio. El radio iónico de equilibrio $a_{\text{Fe}^{2+}}/a_{\text{Cu}^{2+}}$ puede ser calculado por introducción de esta condición 0 voltios en la ecuación (9). A 25 °C el radio es 10^{25} . Este radio extremadamente grande indica que la reacción (4) puede proceder hasta que virtualmente todos los iones cobre sean precipitados a partir de la solución, lo cual está acorde con la práctica de cementación industrial en la que más del 90% del cobre es removido de las soluciones impregnadas antes que ellos sean recirculados al circuito de lixiviación.

De acuerdo a la ecuación (4) 1 mol de fierro (55.85 kg) deberá precipitar 1 mol de cobre (63.34 kg), el cual es equivalente a 0.88 kg de fierro por kg de cobre. En la práctica industrial 1.5 a 2.5 kg de fierro son requeridos como consecuencia de las 2 reacciones siguientes:



El oxígeno atmosférico contribuye al exceso de consumo de fierro por oxidación directa del fierro o puede producir iones Fe^{3+} . Este luego consume fierro metálico por la reacción (10). Algo de cobre puede también oxidarse y redisolverse requiriendo precipitación.

1.2. CINÉTICA DE CEMENTACIÓN

La reacción de cementación requiere una transferencia de electrones entre el fierro que se está disolviendo y el cobre que se está precipitando. Este requerimiento causa la cementación del cobre sobre la superficie de fierro. El flujo de fluido y las condiciones de la superficie de fierro deben, por consiguiente, estar provistos de manera que el precipitado se desprenda fácilmente de la superficie del fierro. Una velocidad alta de flujo de solución a través del fierro parece que da el mejor tipo de precipitado para la colección y transporte.

La cinética de cementación de cobre ha sido estudiada en forma amplia. Generalmente, se concuerda en que el paso que controla la velocidad es la difusión de los iones cobre a la superficie de fierro. En tal caso, la velocidad de cambio de concentración de cobre en la solución de lixiviación está dada por:

$$\frac{dC_{\text{Cu}^{2+}}}{dt} = -k A C_{\text{Cu}^{2+}} \quad (12)$$

Donde:

$C_{Cu^{2+}}$ = Concentración de cobre ($Kg\ m^{-3}$) en la solución a tiempo t

k = Constante de velocidad específica para los procesos que dependen del flujo del fluido y condiciones de temperatura ($m\ seg.^{-1}$)

A = Área expuesta (m^2) de hierro por m^3 de solución.

Así, la velocidad de precipitación de cobre es proporcional a la concentración de cobre de la solución, al área de hierro expuesto y a la constante de velocidad específica k . La constante de velocidad específica y , por lo tanto, la velocidad de cementación puede ser aumentado por un incremento en la temperatura y por el grado de agitación. Además, minimizando la presencia de los iones Fe^{3+} y menores cantidades de oxígeno atmosférico se disminuye el efecto sobre las reacciones (por ejemplo, la reacción 10) y, así, conduce a velocidades altas de cementación y utilización eficiente de hierro. Biswas y Reid (1972) demostraron, experimentalmente, que bajo una atmósfera de nitrógeno el hierro consumido durante la cementación de cobre es muy aproximado al requerido estequiométricamente.

1.3. CEMENTACIÓN A NIVEL DE LABORATORIO

Las pruebas de cementación en “batch” se llevan a cabo empleando un vaso de 1 litro, un agitador eléctrico con hélice y un calentador eléctrico. Las soluciones impregnadas provenientes de pruebas de lixiviación en columnas son utilizadas para este propósito. Para eliminar la arena o partículas de sólidos presentes la solución impregnada debe ser filtrada. Se adicionan cristales de sulfato de cobre ($CuSO_4 \cdot 7H_2O$) para obtener diferentes concentraciones de cobre en solución.

En todas las pruebas, la solución se ajusta con H_2SO_4 para obtener el pH deseado. Se utiliza latas de leche fragmentadas o cortadas como elemento precipitante.

Entre los parámetros que deben ser evaluados para optimizar el proceso figuran las siguientes:

- Efecto de la agitación sobre la precipitación.
- Efecto de la concentración de cobre sobre la precipitación.
- Efecto del tiempo de residencia sobre la precipitación.
- Efecto de la concentración del ión ferroso sobre la precipitación.
- Efecto de la temperatura sobre la precipitación.
- Efecto de pH sobre la precipitación.
- Efecto de la concentración de cobre y la temperatura sobre el consumo de hierro.

1.3.1. Cementación continua en Laboratorio

Los resultados que se obtienen en las pruebas en “batch” sirven como base para llevar a cabo la cementación continua.

El licor lixiviado (solución impregnada) limpio se alimenta continuamente a través de un alimentador resistente al ácido. La solución de entrada se regula hasta que el flujo sea aproximadamente igual al de salida.

Para asegurar una eficiente cementación un exceso de peso de hierro al requerido teóricamente es usado. Para agitar la solución, el tambor es fijado sobre un mecanismo que gira a aproximadamente 9 revoluciones por minuto. Esta velocidad favorece para que las latas en el interior del tambor estén en constante contacto con el licor lixiviado. El cobre precipitado es sacado del interior del tambor junto con el licor gastado por medio de un aparato tipo cuchara. La separación del cemento de cobre del licor gastado se efectúa por filtración.

El diagrama que muestra la disposición del equipo que se utiliza en la investigación se puede ver en la Fig. 2.

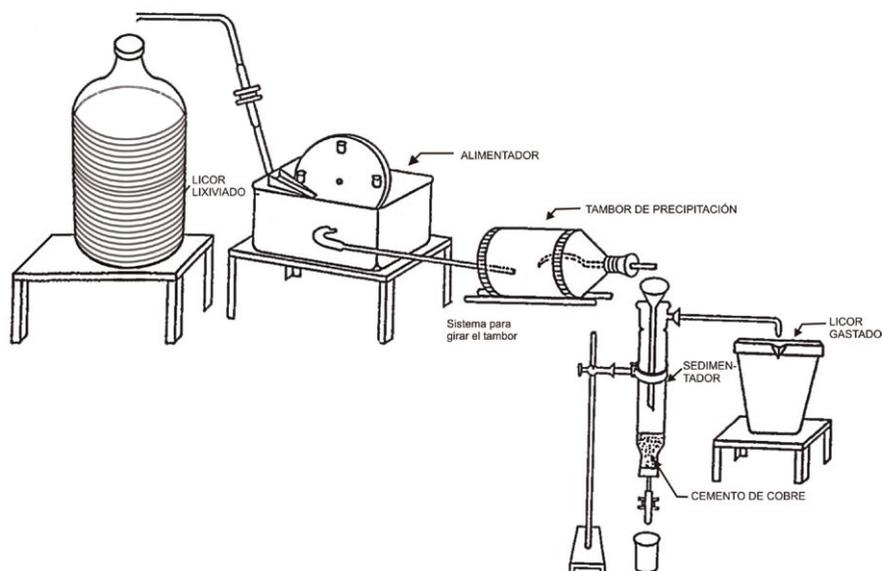


Fig. 2. Equipo para cementación continua en Laboratorio

1.4. CEMENTACIÓN A NIVEL DE PLANTA PILOTO

Las variables de operación para una planta piloto son obtenidas después de haber realizado la cementación continua en laboratorio.

Una influencia directa sobre los resultados finales tendrán: La calidad de chatarra y los controles que se realicen durante el proceso de cementación. Cabe mencionar que uno de los parámetros de mayor importancia es el pH; de modo que, a un pH menor a 1.5 se produce un exceso en el consumo de chatarra y un consumo adicional de ácido,

produciéndose un gasto innecesario porque incrementarán los costos. En cambio, a un pH mayor a 3.0 precipita el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y a otros elementos que forman capas que recubren la superficie de la chatarra impidiendo, por tanto, un buen contacto entre el material precipitante y la solución.

1.4.1. Pretratamiento de la chatarra de hierro

Una variable importante en cualquier sistema de cementación es la condición de la superficie precipitante. La presencia de películas químicas u otros elementos sobre la superficie interferirá, significativamente, el proceso de cementación.

En las pruebas de laboratorio la chatarra es lavada siguiendo tres diferentes técnicas antes de la cementación:

- 1° Lavado con alcohol metílico durante 0.5 minutos, seguido de secado con aire.
- 2° Lavado con ácido sulfúrico 0.5 M. durante 5 minutos, lavado con agua destilada, lavado con alcohol metílico y secado con aire.
- 3° Reacción con una solución conteniendo 0.08 M de CuSO_4 y 0.25 M de H_2SO_4 , lavado con alcohol metílico y secado con aire.

En las pruebas a escala piloto no es posible realizar dichas técnicas por el volumen de chatarra a manipularse; en este caso, es práctica común quemar la chatarra para eliminar de esta forma el papel y otras sustancias que lo cubren. Además, es conveniente tener en cuenta los siguientes aspectos.

- Preferentemente debe tenerse pedazos de chatarra.
- Los residuos de la producción de envases de conservas son de gran preferencia porque son limpios y tienen una relación favorable de peso a superficie.
- Las virutas provenientes del maquinado presentan casi siempre el problema de grasas y aceites en su superficie que impiden una buena reacción de cementación. Por otro lado, la relación peso a superficie no es favorable.
- La chatarra pesada es importante por su bajo precio, pero no es conveniente por su relación peso a superficie. Dificulta el manipuleo durante el carguío y el lavado. En todo caso, la chatarra pesada deberá usarse en la primera etapa de cementación donde se reduce el hierro férrico; y en las siguientes etapas usar chatarra liviana.

1.4.2. Consumo de Hierro en el Proceso

En la cementación de cobre a escala industrial las operaciones comúnmente son comparadas solamente sobre las bases de la eficiencia de recuperación de cobre y el consumo de hierro total. Sin embargo, muchos otros factores tienen un efecto significativo sobre la performance de la Planta.

La cantidad de hierro metálico que es consumido por la reducción del ión cúprico y el ión férrico está dado por la siguiente expresión:

$$[\text{Fe}(T)_e - \text{Fe}(T)_i] = [0.88 \text{ Cu}_i^{++} - \text{Cu}_e^{++}] + \dots \quad (13)$$

$$\dots + 0.5[\text{Fe}_i^{+++} - \text{Fe}_e^{+++}]$$

donde Fe (T) es el contenido de hierro total y “e” e “i” se refieren a la concentración de cada elemento en el efluente e influente respectivamente. Los factores 0.88 y 0.5 están basados sobre los pesos moleculares y estequiométricos de las siguientes ecuaciones:



La ecuación (13) puede ser expresada de la siguiente manera:

$${}_r\text{Fe} = 0.88 + 0.5 \frac{[\text{Fe}^{+++}_i]}{[\text{Cu}^{+++}_i]} \left(\frac{\% \text{ Fe}^{+++} \text{ reducido}}{\% \text{ Cu}^{++} \text{ reducido}} \right) \quad (16)$$

donde ${}_r\text{Fe}$ es un factor expresado como unidades de hierro consumido por la reducción de los iones férrico y cúprico por unidad de cobre precipitado. Este factor de hierro puede ser relacionado para el factor global o total por la simple expresión:

$${}_t\text{Fe} = {}_r\text{Fe} + \text{Fe}(\text{ácido}) \quad (17)$$

Aquí Fe (ácido) representa la cantidad de hierro consumido por el ataque del ácido. La relación dada en la ecuación (16) puede ser visualizada planteando ${}_r\text{Fe}$ vs. Cu^{++} para varios contenidos de Fe^{+++} . Las curvas respectivas se pueden ver en la Fig. 3.

Se puede apreciar que sobre un amplio rango de concentraciones de férrico y un contenido relativamente alto de cobre producirá un factor bajo de hierro. Sin embargo, según disminuye significativamente el contenido del cobre, el factor hierro subirá más rápidamente por la forma hiperbólica de la curva.

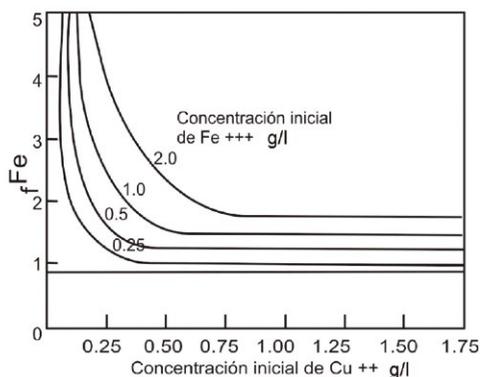


Fig. 3. Efecto de los contenidos iniciales de iones cúpricos y férricos en el consumo de Fe (ecuación 16), asumiendo 100% de reducción de Fe^{3+} y 90% de precipitación de cobre.

Expresado de otra manera, el ratio de los contenidos de férrico y cúprico es el criterio importante para el consumo de hierro y no, solamente los contenidos del ión férrico o cúprico.

Este efecto es mostrado en la Fig. 4. Aquí el factor total de hierro (r_{Fe}) es planteado como una función del ratio de las concentraciones iniciales de férrico y cúprico.

La línea horizontal a $r_{Fe} = 0.88$ representa el consumo de hierro teórico requerido para la precipitación de cobre. La línea inclinada que comienza en $r_{Fe} = 0.88$ representa la suma de hierro teórico requerido para la precipitación de cobre y la cantidad de hierro requerido para la completa reducción del férrico.

1.4.3. Tratamiento posterior del cemento de cobre

El cobre precipitado contiene alta humedad. El licor cuprífero del cual se produce el cemento de cobre y que está adherido al cemento se remueve o elimina por filtración o sedimentación en tanques abiertos o por simples asentamientos en planos inclinados. La solución filtrada, por lo general, es retornada nuevamente como solución lixiviante. El cemento de cobre sedimentado contiene, aproximadamente, 50% de humedad y aquel que es filtrado contiene de 20 a 25%. Luego, se somete a un tiempo de secado al ambiente o, en todo caso, se puede utilizar estufas. Para incrementar la pureza del cemento de cobre, éste puede ser tamizado en mallas pequeñas en un tamiz vibratorio para eliminar partículas de chatarra de hierro. Este producto puede ser vendido directamente al consumidor.

El tratamiento posterior consiste en transportar el cemento a la fundición para luego refinarlo. Antes de ser alimentado, a los hornos de reverbero u

otras instalaciones de la fundición, debe ser briquetado para prevenir su pérdida en los gases, como polvo fino.

1.5. TIPOS DE EQUIPOS PARA LA CEMENTACIÓN

Actualmente, existen los siguientes equipos para la cementación industrial del cobre:

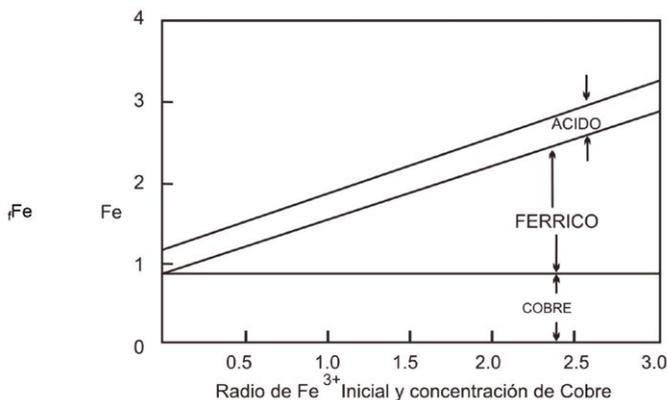


Fig. 4. Efecto del Radio de Fe³⁺ a Cobre en el consumo de hierro.

- **CANALES ABIERTOS SIMPLES:** Son semi industriales y no puede controlarse. Frecuentemente, es aplicado para la cementación del cobre presente en las aguas de mina.
- **CANALES EN CASCADA:** Compuestos de una serie de compartimientos individuales llenados con chatarra, la que es cargada con grúas puente; la entrada y salida de la solución cuprífera es por la parte superior y tiene un flujo en zigzag. Los compartimientos o celdas son construidos de concreto armado, las paredes son forradas con madera para protegerla contra la acción corrosiva del ácido y cobre disueltos en la solución impregnada. Bombas y mecanismos de By-pass posibilitan el desaguado de los compartimientos individuales y el reciclaje de la solución. El cobre precipitado es llevado hacia un plano inclinado por donde discurre a pozas de sedimentación. En este sistema de cementación debe mantenerse una alta velocidad de flujo de la solución en la celda para elevar el grado de turbulencia. La Fig. 5 está referida a estos tipos de precipitadores.
- **TAMBORES GIRATORIOS:** Es otro tipo de precipitador hecho de fierro fundido revestido con ladrillos resistentes a la acción corrosiva de los ácidos. El volumen de precipitación es de 5 a 60 m³. La rotación es de aproximadamente 0.5 rpm. La operación en estos precipitadores no es continua. Se llena la solución cuprífera más la chatarra y se inicia la rotación. Posteriormente el cobre precipitado y la solución se pasan a través de un tamiz de bronce y son descargados a un tanque sedimentador. Entre estos precipitadores giratorios tenemos los siguientes:

- El Humbolt (Fig. 6).
 - El Paya, que aparte del movimiento giratorio tiene unas pulsaciones constantes.
 - El Trommel.
- **CONO KENNECOTT:** Finalmente, tenemos el cono precipitador patentado por la Kennecott, por lo que se le conoce como Cono Kennecott. La solución cuprífera es inyectada por una tobera a baja presión hacia el interior del cono por su parte inferior. La chatarra es añadida en forma de partículas pequeñas que son cargadas sobre un tamiz de acero inoxidable. Debido a la fuerte turbulencia el cobre es precipitado rápidamente. Asimismo, existe una remoción automática de este precipitado desde la superficie del hierro metálico por lo que siempre se tiene una superficie limpia en la chatarra de hierro. El Cono Kennecott tiene un volumen aproximado de 50 m³ y una altura de 4.5 m. La Fig. 7 muestra este tipo de precipitador.

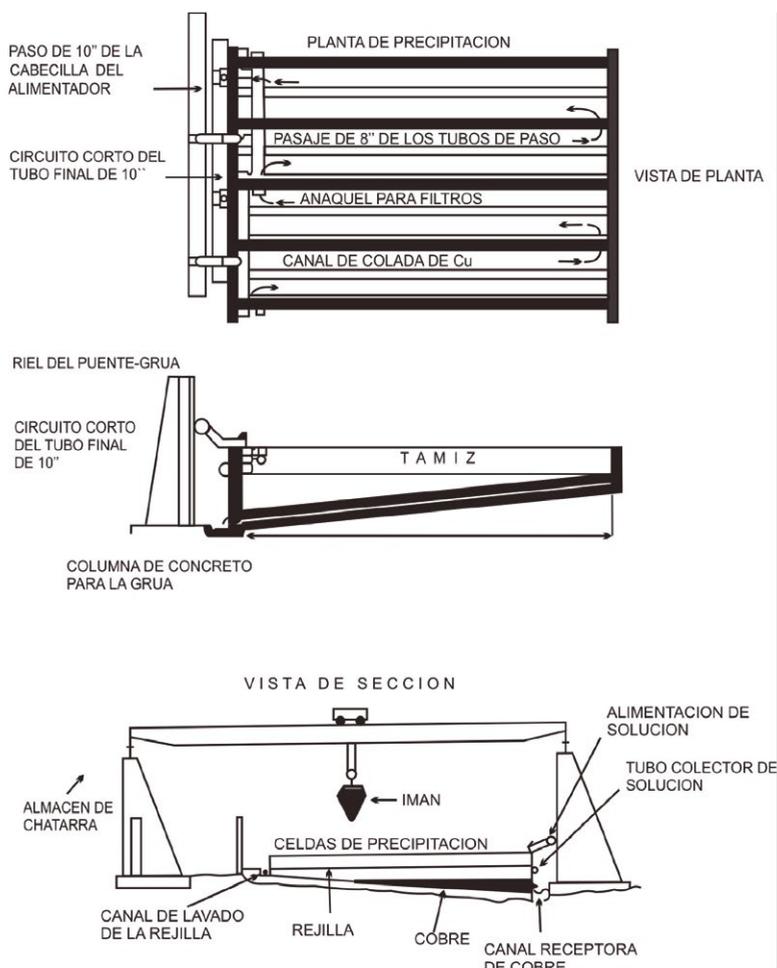


Fig. 5. Diseño típico de una Planta de cementación de celdas en cascada.

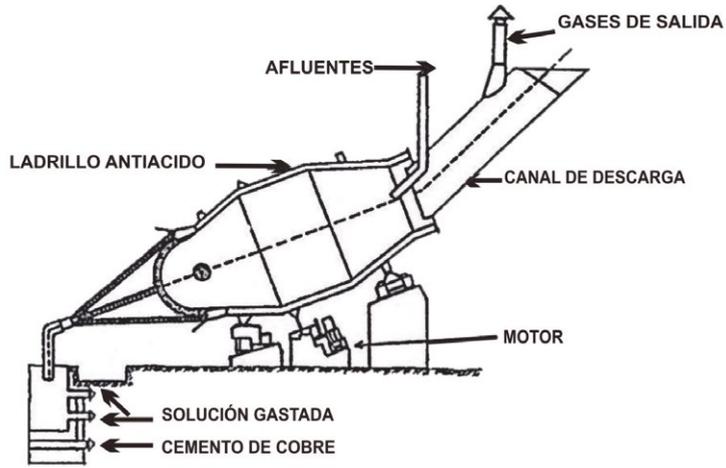


Fig. 6. Precipitador giratorio tipo Humbolt.

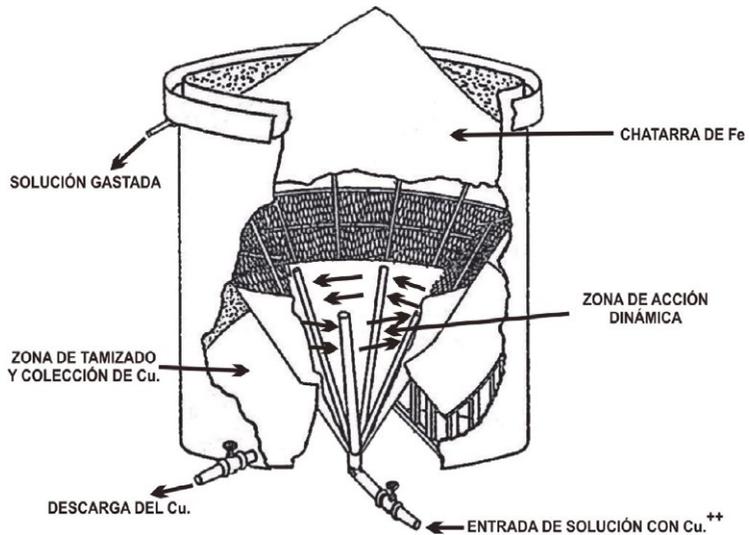


Fig. 7. Como precipitador kennecott.

2. EXTRACCIÓN POR SOLVENTES

La premisa de la obtención de un electrolito de características óptimas para la producción por electrólisis se cumple técnicamente en forma satisfactoria, mediante la aplicación de la Extracción por Solventes.

Bajo la denominación de “Extracción por Solventes” se entiende la extracción o separación de materiales diluidos en medios líquidos, mediante el empleo de medios de extracción también líquidos.

La extracción por solventes ofrece la posibilidad de concentrar soluciones con bajo contenido de cobre y de separar selectivamente éste; incluso en soluciones con elevado contenido de impureza.

2.1 FUNDAMENTO DE LA EXTRACCIÓN POR SOLVENTES

El concepto de extracción por solventes se resume gráficamente en la Fig. 8. Fundamentalmente se basa en el uso de una fase orgánica que actúa como un medio intercambiador que permite efectuar la partición selectiva de un componente dado. Este componente es selectivamente transferido a la fase orgánica durante la extracción que luego de una etapa de reextracción es obtenida en una manera purificada y concentrada.

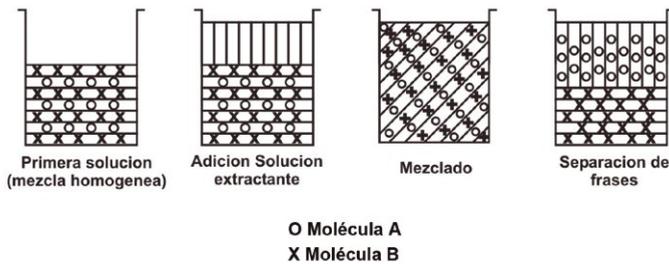


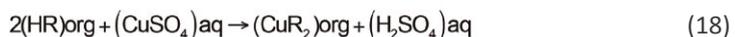
Fig. 8. Fundamento de extracción por solventes.

2.2. BASES QUÍMICAS Y TÉCNICAS DEL PROCESO

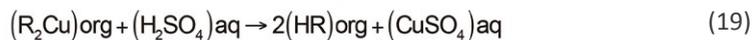
En la extracción de cobre por solventes los iones de cobre de la fase acuosa son intercambiados con iones de hidrógeno disociados de la fase orgánica. De este modo, que la fase acuosa empobrecida en cobre va siendo cada vez más ácida. Este proceso se repite hasta que se alcanza el equilibrio de intercambio.

Las reacciones en las etapas de extracción y reextracción son las siguientes:

A) Extracción:



B) Reextracción :



En el caso de la extracción de cobre se emplean reactivos orgánicos formadores de quelato del tipo de las hidroxioximas. Estos compuestos tienen fuerte poder selectivo de unión a iones cúpricos, que por ello pueden ser extraídos incluso de una solución acidulada.

Los complejos quelatos resultantes presentan, la mayoría de las veces, estructuras de cinco anillos con un átomo de nitrógeno. La formación de estos complejos quelatos va, por tanto, parejada en la extracción de cobre a la reacción de intercambio electroquímico de iones, antes citado entre los iones cúpricos y los átomos de hidrógeno del compuesto orgánico. La fuerza de los complejos formados y la selectividad respecto a distintos metales se puede ver comparando las llamadas constantes de formación de complejos:

$$K = \frac{[MR]_{org} \times [H^+]^m_{aq}}{[M^m]_{aq} \times [HR]^m_{org}} \quad (20)$$

En esta expresión $[HR]_{org}$ es la concentración del formador de quelato orgánico no transformado en la fase orgánica y $[MR]_{org}$ es la concentración del compuesto metal–quelato formado. Para una concentración dada de iones hidrógeno en la fase acuosa y una cantidad constante dada de formador de quelato en la fase orgánica, se puede deducir de estas constantes el coeficiente de distribución “D”, definido a continuación.

$$D = \frac{[M]_{org}}{[M^{m+}]_{aq}} = \frac{\text{Concentración del metal en la fase orgánica}}{\text{concentración del metal en la fase acuosa}} \quad (21)$$

Si de una solución acuosa se extraen simultáneamente dos clases de iones metálicos mediante un reactivo orgánico, se puede formar el factor de separación decisivo para la selectividad para dichos iones metálicos, como el cociente de los 2 coeficientes de distribución. Por ejemplo:

$$\beta = \frac{D_1}{D_2} \quad (22)$$

Como ambos metales se pueden extraer simultáneamente, si bien con distintas relaciones de distribución, β no tiene que ser siempre igual a 1.

De la fase orgánica, el cobre enriquecido selectivamente mediante una “reextracción” pasa a una solución que contiene ácido sulfúrico. Para la reextracción se requiere siempre una solución con un contenido de ácido sulfúrico más elevado. Sin embargo, no debe sobrepasarse aproximadamente 160 a 180 g/l de H_2SO_4 , ya que con un contenido demasiado elevado existe el peligro de que se precipiten en la solución cristales de sulfato de cobre. Esta solución con ácido sulfúrico, prácticamente libre de otros metales y de impurezas perjudiciales, puede ser sometida al proceso de electrólisis para obtener el cobre. El contenido de iones de fierro, muy peligroso para el aprovechamiento de corriente en la deposición catódica de cobre, se reduce de tal manera que con el proceso de extracción por solventes se puede lograr un aprovechamiento de corriente del orden de 90% o más.

Los diferentes reactivos utilizados en la extracción por solventes tienen distintas capacidades de absorción máximas para la extracción de un determinado metal de la solución, en función de la composición química y del peso molecular que presentan. Cuando se ha alcanzado esta capacidad de absorción máxima, el medio de extracción está saturado con iones de metal y se habla de la carga máxima del medio de extracción. Se debe anotar para el sistema dado de fase acuosa /fase orgánica, la concentración de iones metálicos en la fase acuosa contra el correspondiente valor de equilibrio en la fase orgánica. Obteniéndose así, en un diagrama XY, la llamada isoterma de extracción que equivale a la curva de equilibrio en la destilación de mezclas binarias ideales.

La extracción misma, así como la reextracción (esta última llamada frecuentemente “Stripping”) tienen lugar la mayoría de las veces, según el principio de una extracción, a contracorriente en varias etapas. En este proceso, la solución acuosa sometida a extracción y el medio orgánico de extracción se hacen pasar a contracorriente a través de varias etapas. La Fig. 9 muestra un esquema de principio de dicho proceso.

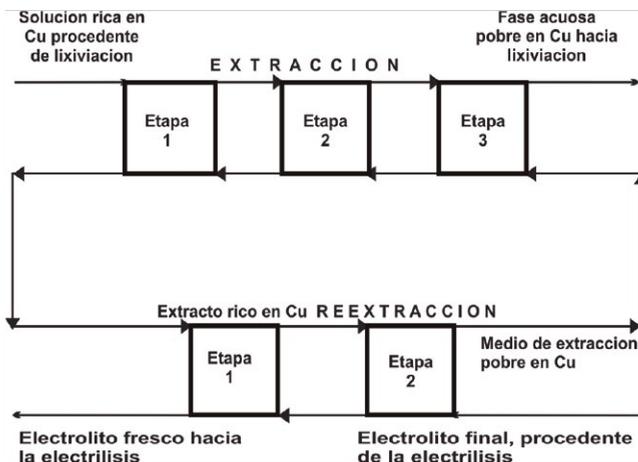


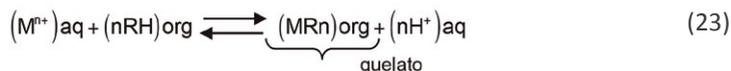
Fig. 9. Esquema de principio de una extracción por solventes a contracorriente.

Para determinar el número de etapas en la extracción y en la reextracción se procede de modo usual en tales procesos. Con la ayuda de la isoterma de extracción, ya citada como curva de equilibrio y de la línea de trabajo constituida por los distintos puntos de trabajo, se elabora un diagrama M_c Cabe – Thiele.

2.3. APLICACIONES METALÚRGICAS

La extracción por solventes puede aplicarse en los siguientes casos:

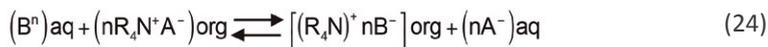
A) Intercambio Catiónico:



donde:

M es el catión que se va a extraer
 RH es la molécula del orgánico
 nH^+ son los iones de hidrógeno liberados
 MRn es el complejo orgánico – metal

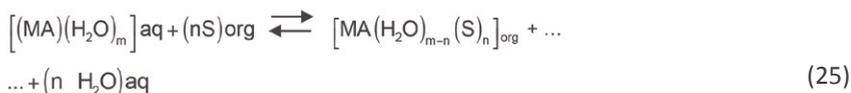
B) Intercambio Aniónico



donde:

B es el anión que está en la fase acuosa.
 $R_4N^+A^-$ es la sustancia orgánica.
 A^- se intercambia con el ión B de la fase acuosa y queda libre.
 $(R_4N)^+nB^-$ el catión del cuaternario (orgánico) se une al anión B⁻.

C) Intercambio por Solvatación



donde:

$(MA)(H_2O)_m$ es la fase acuosa que contiene el metal solvatado con m moléculas de H_2O
 El solvente orgánico se solvata con m-n moléculas de H_2O
 $MA(H_2O)_{m-n}(S)_n$ el metal solvatación pierde n moléculas de agua por acción del orgánico S_n .

2.4. Objetivos del proceso

Son dos los objetivos fundamentales:

- A) Concentración: Incrementar la concentración de un cierto ión metálico en solución. Por ejemplo 1 g/l de Cu a 45 g/l de Cu.
- B) Purificación: Purificar una solución de ciertos iones metálicos indeseables. Por ejemplo: Purificar una solución de Cu^{2+} de iones Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , etc.

2.5. PARÁMETROS QUE CONTROLAN EL PROCESO

Los parámetros que controlan la extracción por solventes pueden depender del equilibrio o la cinética del proceso.

- A) Parámetros dependientes del equilibrio
 - Funcionalidad con respecto al pH.
 - Selectividad en extracción.
 - Isotermas.
- B) Parámetros dependientes de la Cinética
 - Eficiencia.
 - Cinética de extracción.
- C) Parámetros que no dependen ni del equilibrio ni de la cinética
 - Capacidad de carga (depende solo del tipo de extractante).
 - Estabilidad (depende de las condiciones de trabajo e incide en el costo).

A continuación se hace un breve análisis de cada uno de estos parámetros.

2.5.1. Funcionalidad con respecto al pH

Este parámetro indica la magnitud en que puede ocurrir la reacción de intercambio iónico de izquierda a derecha o viceversa. Por consiguiente, también es una medida de la capacidad de hidroxima (extractante) para captar o dejar cobre.

Para estudiar la funcionalidad respecto del pH, desde un punto de vista práctico, se pone en contacto el orgánico (hidroxima) y el acuoso, agitando hasta alcanzar el equilibrio y luego de analizar el cobre en las fases orgánica y acuosa.

La razón de la concentración de cobre en la fase orgánica y la fase acuosa se denomina COEFICIENTE DE DISTRIBUCIÓN, el mismo que tiene bastante importancia.

Tomando en cuenta la reacción de intercambio iónico:



El coeficiente de distribución y la constante de equilibrio son:

$$D = \frac{[\text{Cu}]_{\text{org}}}{[\text{Cu}]_{\text{aq}}} \quad (\text{Coeficiente de distribución}) \quad (26)$$

$$K = \frac{[\text{CuR}_2]_{\text{org}} [\text{H}^+]^2_{\text{aq}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{aq}} [\text{RH}]^2_{\text{org}}} \quad (\text{Constante de equilibrio}) \quad (27)$$

Sacando logaritmo a la ecuación (26) y (27):

$$\begin{aligned} \log D &= \log [\text{Cu}]_{\text{org}} - \log [\text{Cu}]_{\text{aq}} \\ \log K &= \log [\text{CuR}_2] + 2 \log \text{H}^+ - \log \text{Cu}^{2+} - 2 \log \text{RH} \end{aligned} \quad (27)$$

Resolviendo se tiene:

$$\log D = \log K + 2\text{pH} + 2 \log [\text{RH}] \quad (28)$$

Puesto que log K y log RH son constantes en estas expresiones, resulta que el coeficiente de distribución es proporcional al pH.

De manera análoga al concepto de Vida Media en la desintegración atómica se define el término pH 50 como aquel pH al cual el 50% del ión de interés se ha transferido a la fase orgánica de la acuosa. Esto implica que el coeficiente de distribución (D) es igual a la unidad.

Por tanto se tiene:

$$\begin{aligned} \text{pH}50 - \log D &= 1 \\ [\text{Cu}^{2+}]_{\text{org}} &= [\text{Cu}^{2+}]_{\text{aq}} \\ \log D &= 0; \quad D = 1 \end{aligned}$$

Si se grafica $\log D$ vs pH , resulta una línea recta que no pasa por el origen en virtud de la Ecuación 28. La construcción de estas rectas indican cuán bien está marchando la extracción o reextracción; y este tipo de gráficos permiten comparar un extractante con otro. Un ejemplo de ello constituye la Fig. 10.

Un extractante es mejor para tomar Cu^{2+} cuando su recta se halla más a la izquierda en el gráfico $\log D$ vs pH . Por lo tanto, según la Fig. 10 resultan como buenos extractantes el Acorga P 5000 y el LIX 70, puesto que pueden funcionar a pH más bajo (concentraciones de ácido altos) en la etapa de extracción.

Sin embargo, si un extractante es bueno para extraer Cu^{2+} , generalmente, es difícil reextraer aquel catión, puesto que se requerirá alta concentración de ácido. En consecuencia, se deberá tomar como buena una recta de posición intermedia en el gráfico $\log D$ vs pH , de tal modo que la extracción y la reextracción sean compatibles. Esta comparación de los extractantes es mejor si se toma el término $\text{pH} 50$.

2.5.2 Selectividad en la Extracción

Las hidroximas aparte de formar quelatos con los iones Cu^{2+} también formarán, dentro de ciertos límites, con iones tales como Fe^{3+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , etc. Con el primero en soluciones ácidas y con los restantes en ambientes amoniacales.

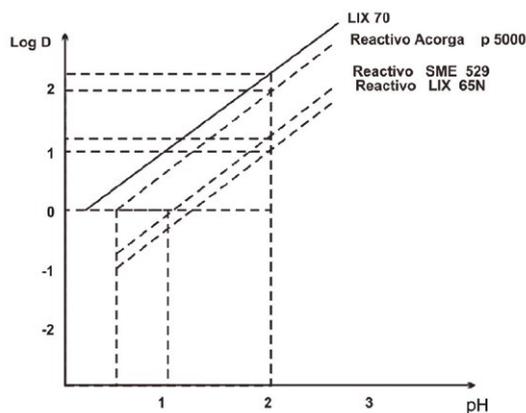


Fig. 10. Funcionalidad con respecto al pH .

Desde el punto de vista del proceso es importante:

- Acidez del grupo fenólico en el grupo oxima-hidroxima.
- La constante de estabilidad del compuesto que se forma con los metales que están en solución.

- Coeficiente de selectividad S, que se expresa del siguiente modo:

$$S = \frac{D[\text{Cu}^{2+}]_{\text{org}}}{D[\text{Fe}^{3+}]_{\text{org}}}$$

Hallando logaritmo:

$$\log S = \log D[\text{Cu}^{2+}]_{\text{org}} - \log D[\text{Fe}^{3+}]_{\text{org}}$$

En la extracción de cobre a partir de soluciones ácidas como ya se mencionó, juega un papel importante el pH. Cuando este valor es mayor a 2 la extracción de hierro tiende a aumentar. En un gráfico de log D vs pH para Cu^{2+} y Fe^{3+} Fig. 11, se puede hallar logaritmo S a un determinado pH, así a un pH de 2:

$$\begin{array}{rcl} \log S & = & 1.78 - (-1.24) \\ \log S & = & 3.02 \\ S & = & 1,047 \end{array}$$

Lo que significa que en el orgánico se extrae 1,047 iones de Cu^{2+} por 1 ión de Fe^{3+} .

2.5.3 Isotermas de Extracción y Reextracción

Las isotermas de extracción y reextracción representan la distribución de un soluto en equilibrio (Cu^{2+}) entre las fases orgánica y acuosa a una temperatura constante. Un método para determinar las isotermas es agitar diversas proporciones de orgánico – acuoso hasta el equilibrio, obteniéndose así: X_1, X_2, \dots, X_n , y Y_1, Y_2, \dots, Y_n , que son las concentraciones de cobre en la fase acuosa y orgánica respectivamente al cabo de cada contacto.

Como ilustración de una isoterma de extracción se muestran los valores de la tabla 1 para las siguientes condiciones:

- Orgánico = 21% Vol. SME 529
- Acuoso = 5.4 g/l Cu^{2+} , 8.3 g/l Fe^{3+} , pH = 1.65

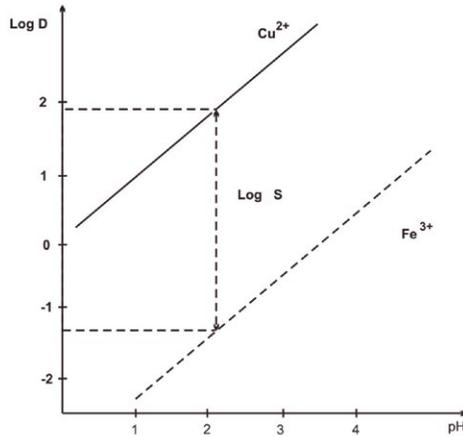


Fig. 11. Selectividad del orgánico.

Tabla 1: Distribución de cobre entre las fases Acuosa y Orgánica

Razón	Y _n Cobre g/l Fase Orgánica	X _n Cobre g/l Fase Acuosa	Cobre g/l total
10	0.514	0.153	5.29
5	1.000	0.270	5.27
2	2.280	0.630	5.20
1	4.040	1.160	5.21
0.5	6.340	2.110	5.28
0.2	8.260	3.650	5.32
0.1	8.800	4.570	5.45

Para controlar si los experimentos que dan lugar a la isoterma han sido bien efectuadas se debe observar la última columna de la Tabla 1. Estos valores deben aproximarse al de alimentación para las distintas razones O/A. los valores se determinan con la siguiente expresión.

$$O/A \times [Cu]_{org} + [Cu]_{aq} = [Cu]_{total} \quad (29)$$

El diagrama de extracción continua en contracorriente y en etapas se representa en la Fig. 12. Designando como "O" el volumen de fase orgánica, "A" el volumen de la fase acuosa, "Y" y "X" las concentraciones de soluto en las fases orgánicas y acuosa respectivamente. El balance del soluto para la etapa "n" sería:

$$\begin{aligned} YO_{n+1} + AX_{n-1} &= OY_n + AX_n \\ O(Y_{n-1} - Y_n) &= A(X_n - X_{n-1}) \\ Y_{n+1} &= A/O(X_n - X_{n-1}) + Y_n \end{aligned}$$

Para la primera y enésima etapa:

$$Y_{n+1} = A/O(X_n - X_0) + Y_1 \quad (30)$$

Esta última ecuación es la representación de la LÍNEA DE OPERACIÓN en los diagramas de distribución de un soluto en las fases orgánica y acuosa (isotermas). La isoterma y las líneas de operación representadas de un modo general se observa en la Fig. 13.

Allí los valores Y_{n+1} y X_n que corresponden al orgánico descargado y al refinato respectivamente, deben tender a un mínimo valor.

Como ejemplo práctico, con la información de la Tabla 1 se ha construido la isoterma de la Fig. 14 y, además, se ha trazado la línea de operación que está localizada por las coordenadas de los puntos B($Y_{1'}, X_0$) y C($Y_{n+1'}, X_n$). Siendo X_0 , la concentración inicial del soluto en la solución acuosa proveniente del proceso de lixiviación; $Y_{1'}$, la concentración del soluto que se desea en la fase orgánica; $X_{n'}$, concentración del soluto en la solución empobrecida o refinato que en la industria recircula a la lixiviación y Y_{n+1} la concentración del soluto en el orgánico descargado proveniente de reextracción.

La línea de operación puede también localizarse con las coordenadas de cualquiera de los puntos B o C, Fig. 14, y la pendiente que está dada por la razón O/A que se empleará en la práctica. Dependiendo de los aspectos económicos u operacionales del proceso, la posición de la línea puede variar teniendo como resultado una con mayor (C-B') o menor (C-B'') pendiente.

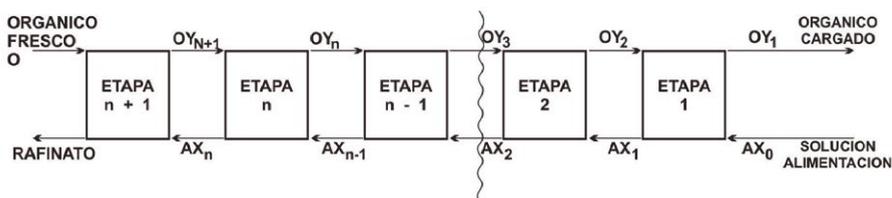


Fig. 12. Diagrama de una extracción continua en contracorriente y en etapas.

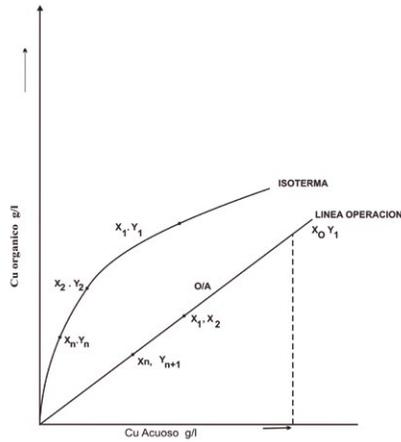


Fig. 13. Representación General de una isoterma de extracción y una línea de operación.

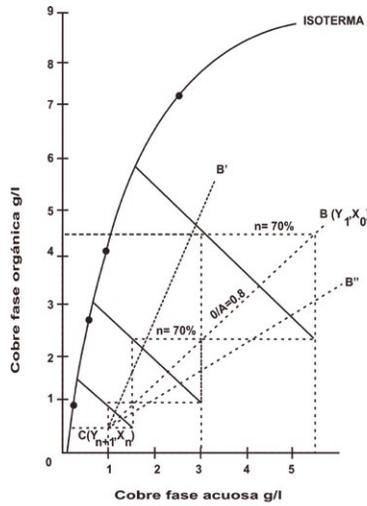


Fig. 14. Isotherma de extracción para alimentación de 5.4 g/l Cu.

De la representación gráfica de la isoterma de extracción y de la línea de operación se determina el número teórico de etapas de extracción por el método de McCabe – Thiele. De acuerdo a la Fig. 14 se requiere en el proceso 3 etapas de extracción cuando se emplea solución acuosa de 5.4 g/l Cu^{2+} y 21% Vol. SME 529. La solución del refinato tendrá una concentración de 1.0 g/l Cu^{2+} y el orgánico cargado 4.5 g/l Cu^{2+} .

Con este orgánico cargado y el “spent” de electrodeposición se determina la isoterma de reextracción en forma similar a la de extracción. Fig. 15.

A partir de éstos gráficos se puede determinar el diagrama de extracción y reextracción con sus respectivas concentraciones, como se observa en la Fig. 16.

Durante los procesos de extracción y reextracción hay formación o consumo de iones H^+ . Por lo tanto, la acidez durante las experiencias resulta una función variable y no una constante como debía serlo.

Sin embargo, por la dificultad que implica considerar este efecto y por los fines que se persiguen al construir las isotermas se prefiere no tomar en cuenta las variaciones de acidez.

2.5.4 Eficiencia por Etapa

La eficiencia permite medir el grado de desarrollo de la reacción entre el reactivo extractante y el soluto en la alimentación.

En la práctica nunca se obtiene una eficiencia del 100% por etapa porque nunca se alcanza el equilibrio ideal. El equilibrio alcanzado depende, desde el punto de vista cinético del tiempo de residencia en el mezclador, de un tiempo de 15 minutos suficiente para alcanzar el equilibrio cerca al ideal.

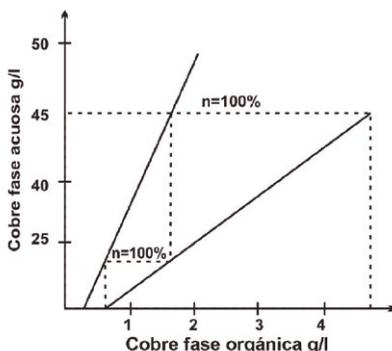


Fig. 15. Isoterma de reextracción.

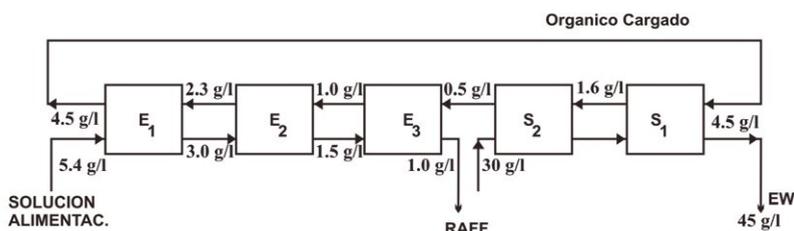


Fig. 16. Diagrama de extracción y reextracción con sus respectivas concentraciones referidas de las isotermas correspondientes.

En la práctica industrial se emplean mezcladores con tiempos de residencia de 2 a 3 minutos, con lo cual se logran rendimientos entre 70 y 85%, que pueden considerarse aceptables. Por esta razón, para calcular el número de etapas verdaderas se debe considerar el grado de equilibrio alcanzado o la eficiencia por etapa. De esta manera, al construir los peldaños los vértices de estos no deben alcanzar la isoterma, sino sólo hasta los puntos intermedios (M, M', M'', etc.) Fig. 17. Además debe cumplirse:

$$\frac{MQ}{PQ} = \frac{M'Q'}{P'Q'} = \frac{M''Q''}{P''Q''} = \dots\dots\dots = 0.80 \text{ (\% de equilibrio o eficiencia)}$$

$$\frac{O}{A} = \text{Cot } \alpha$$

La eficiencia por etapa se calcula tomando los valores reales prácticos que se obtienen en un proceso en contracorriente y los valores teóricos que deberían alcanzarse al lograr el equilibrio. Los últimos se obtienen tomando las mismas soluciones de la práctica y agitando hasta conseguir el equilibrio. La eficiencia por etapa puede hallarse de la fase orgánica o acuosa, pero ambos deben tener, aproximadamente, los mismos valores. Las expresiones son las siguientes:

EFICIENCIA POR ETAPA EN ORGÁNICO

$$S.E. = \frac{[Cu]_{\text{real, salida}} - [Cu]_{\text{real, entrada}}}{[Cu]_{\text{equil., salida}} - [Cu]_{\text{equil., entrada}}} \times 100$$

EFICIENCIA POR ETAPA EN ACUOSO

$$S.E. = \frac{[Cu]_{\text{real, entrada}} - [Cu]_{\text{real, salida}}}{[Cu]_{\text{equil., entrada}} - [Cu]_{\text{equil., salida}}} \times 100$$

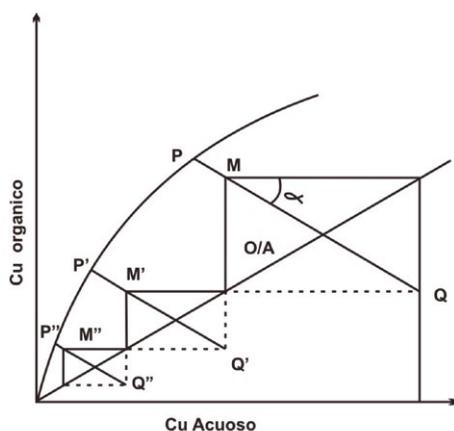


Fig. 17. Gráfico que muestra la eficiencia por etapa respecto a la isoterma de extracción

En un proceso continuo de extracción por solventes las eficiencias por etapa van disminuyendo progresivamente, tal como se observa en la Tabla 2. No obstante, la eficiencia total del proceso es generalmente superior al 90%.

Tabla 2: Eficiencia por etapa

Etapa	Fase Acuosa		Fase Orgánica		Efic. por Etapa	
	Condiciones Reales	Condiciones Equilibrio	Condiciones Reales	Condiciones Equilibrio	Orgánico	Acuoso
	E ₁	0.850	0.850	1.17	1.20	96.39
E ₂	0.115	0.081	0.37	0.39	80.00	87.37
S ₁	44.40	44.40	0.36	0.285	98.18	100.00
S ₂	44.70	44.70	0.29	0.345	93.33	100.00

2.5.5 Cinética de Extracción

La cinética de extracción por solventes está controlada por el tiempo de residencia y la velocidad de agitación en el mezclador. Como se mencionó anteriormente un tiempo de residencia de 2 a 3 minutos da una eficiencia por etapa aceptable.

Todas las plantas industriales actualmente trabajan con 3 minutos de tiempo de residencia, excepto Blue Bird que tomó 2 minutos debido a las dificultades que se tienen por la presencia de fierro.

Desde el punto de vista de velocidad de agitación se debe tratar de obtener el mayor número de gotitas pequeñas. Es decir, incrementar el área interfacial orgánico- acuoso para ayudar a la cinética de transferencia de masa. Sin embargo, las gotitas demasiado pequeñas inciden negativamente en el proceso aumentando el tiempo de SEPARACIÓN DE FASES, por ello, se debe lograr una concordancia entre la velocidad de agitación y el tamaño de gotitas.

- SEPARACIÓN DE FASES

La separación de fases depende de la velocidad de agitación en los mezcladores. Al aumentar la velocidad hasta cierto límite es posible obtener una dispersión más fina y, por tanto, mejorar eficiencias por etapas. Sin embargo, aumentan los consumos de energía y los requerimientos de superficie de los sedimentadores. El rango normal de operación es una velocidad tangencial de 180 a 270 r/min.

Otro aspecto relacionado con la separación de fases es el flujo específico que se refiere al flujo total de solución (orgánico- acuoso) por unidad de área del sedimentador.

$$\text{Flujo Específico} = \frac{\text{Flujo Orgánico} + \text{Flujo Acuoso} + \text{Recirculación}}{\text{Área sedimentador}}$$

$$\text{Expresado en} \quad : \quad \frac{\text{lt}}{\text{min m}^2} \quad \text{ó} \quad \frac{\text{gal}}{\text{min pie}^2}$$

La recirculación se efectuará cuando sea necesario alterar la relación O/A. La altura de la banda de dispersión depende de los siguientes factores:

- Flujo específico
- Temperatura
- Naturaleza y concentración de extractante
- Velocidad de agitación (potencia del impeler)
- Continuidad

En la Fig. 18, se observa el efecto del incremento de la banda de dispersión al aumentar el flujo específico. Se consideran apropiadas bandas de dispersión entre 8 y 14 cm. El flujo específico puede variar entre 1.0 y 2.0 gal/min pie²

En un proceso continuo de extracción por solventes, las diferentes etapas dan lugar a diferentes bandas de dispersión (Fig. 19), debido a las diferentes concentraciones de cobre, ácido, etc.

La Fig. 20 muestra la influencia de la temperatura en la banda de dispersión. El incremento de la temperatura ayuda a la separación de fases.

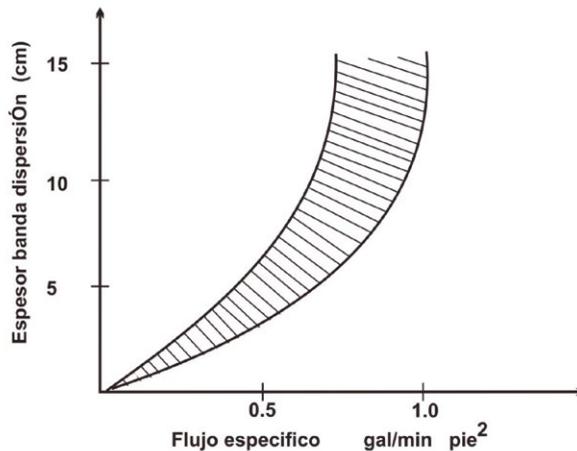


Fig. 18. Efecto del flujo específico en la banda de dispersión.

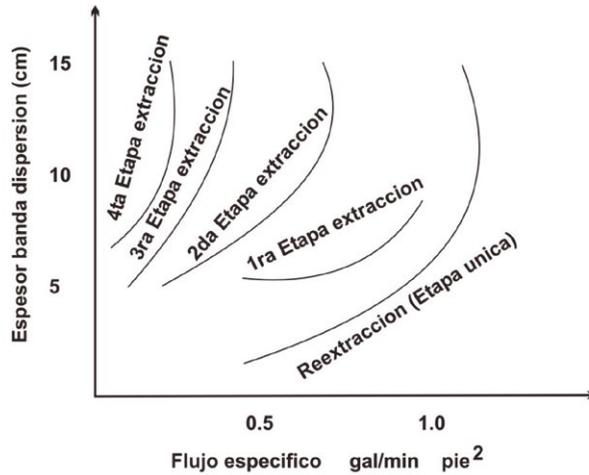


Fig. 19. La banda de dispersión en las diferentes etapas de extracción y reextracción.

Al mezclarse dos fases inmiscibles, una de ellas debe encontrarse dispersa en la otra. Cuando la fase acuosa está dispersa en la orgánica se habla de continuidad orgánica. La situación inversa se llama continuidad acuosa. Para detectar una u otra situación se mide la conductividad de la solución, siendo conductora en el segundo caso.

La continuidad tiene mucha importancia en los arrastres físicos de una fase en la otra después de la separación. En la práctica, conviene trabajar en orgánico continuo para evitar pérdida de orgánico, pero si se observa la influencia de la continuidad de fases en el espesor de la banda de dispersión (Fig. 21) resulta que la separación de fases es más difícil en orgánico continuo.

En la misma figura se muestra la influencia de la potencia de impeler ($N^3 D^2$) del mezclador en la banda de dispersión. Al aumentar la potencia se hace más difícil la separación de fases. La potencia de impeler en las plantas actuales fluctúan entre 0.5 a 0.7 Hp/m³.

2.5.6 Capacidad de Carga

La capacidad de carga depende, sobre todo, del tipo y de la concentración en que se utilice el extractante. En la Tabla 3 se detallan las capacidades de carga por cada 1% de volumen de los distintos extractantes.

Tabla 3: Capacidad de Carga por cobre para 1% del extractante, pH 2.1

Extractante	Cap. de Carga g/l Cu ²⁺
LIX 64N	0.265
LIX 65N	0.265
SME 529	0.455
P 17	0.533
P 5000	0.580
P5100	0.568
P5200	0.375
P5300	0.285

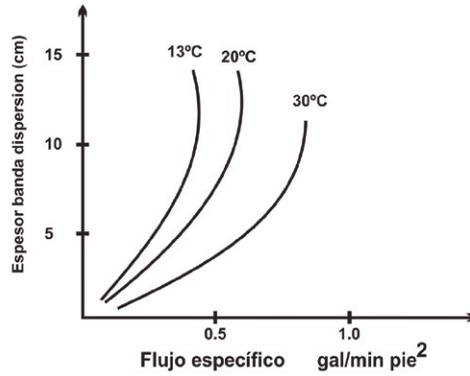


Fig. 20. Influencia de la temperatura en la banda de dispersión.

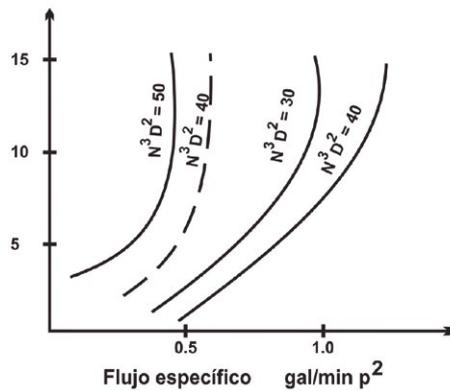
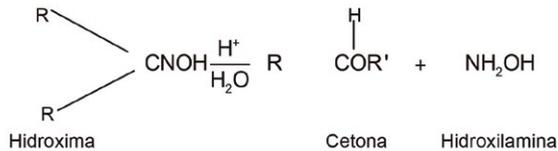


Fig. 21. Influencia de la continuidad de fases y la potencia del impeller en la banda de dispersión.

2.5.7 Estabilidad del Extractante

Para el control del envejecimiento de los extractantes se deben tomar periodos de tiempo de 1 a 2 años.

Las principales causas del deterioro de los extractantes son: La acción del agua y el ácido. La acción conjunta del agua y ácido da lugar a la hidrólisis, conforme a la reacción:

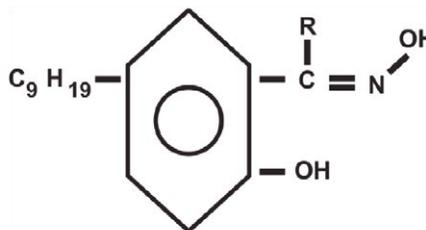


La hidroxima se hidroliza originando una cetona que ya no es activa como extractante y una hidroxilamina que permanece soluble en la solución acuosa. Algunos reactivos como los de la serie P-5000 (Acorga) dan lugar a un aldehído en vez de cetona. A mayor acidez de la solución la hidrólisis se produce en mayor grado.

Otro aspecto negativo para la estabilidad del extractante es la oxidación. Pero el Nonil Fenol, que es un compuesto acompañante del componente activo, es un antioxidante y, por tanto, contrarresta el efecto de oxidación. Por ello, es importante la cantidad de Nonil Fenol presente.

- EXTRACTANTES

Los extractantes disponibles en el mercado son fenoles con un grupo nonil terciario y una oxima con un radical alquilo (R) que varía de un tipo a otro. La estructura general es:



3. ELECTRODEPOSICIÓN

La electrodeposición de cobre, se refiere a la obtención de cátodos de cobre de alta pureza, los cuales se producen sumergiendo dos electrodos en una solución electrolítica de sulfato de cobre. En la electrodeposición el ánodo es insoluble de manera que el electrolito no llegará a ser contaminado durante la operación y, de ese mismo modo, el ánodo no requerirá ser reemplazado frecuentemente. Al pasar la corriente eléctrica provoca la deposición de cobre en el cátodo, mientras en el ánodo se descompone el agua dando lugar a burbujas de oxígeno O_2 e iones H^+ , que a su vez originan el H_2SO_4 (Fig. 22). Siendo la reacción:



Reacción anódica:



Reacción catódica:

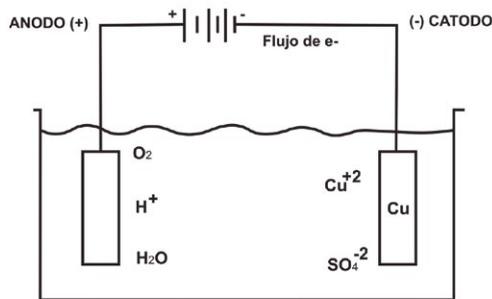


Fig. 22. Esquema de electrodeposición de cobre.

En general, durante la electrodeposición se observa lo siguiente:

- El oxígeno gaseoso se desprende en las cercanías del ánodo.
- El ión hidrógeno enriquece al electrolito en ácido.
- El Cu^0 se deposita en las paredes del cátodo.
- Los reactantes en el proceso se empobrecen.

En una operación industrial de electrodeposición, primero, el electrolito rico en cobre pasa a las celdas de hojas madres de la electrólisis, donde se produce únicamente una leve disminución del contenido de cobre, debido a la deposición catódica de cobre. A continuación, el electrolito que sale de las celdas se mezcla con el electrolito que circula por el circuito principal de la electrodeposición de producción y es conducido a las celdas de producción industrial. De esta manera, se consigue la separación electrolítica de cobre en las hojas madres sin perjudicar la producción industrial.

El equipo para la producción por electrodeposición debe adaptar su rendimiento, exactamente, a la capacidad de producción del equipo de extracción por solventes.

El proceso electrolítico tiene lugar entre los cátodos de cobre y los ánodos insolubles (Pb-Sb o Pb- Ca).

En el proceso de extracción por solventes – electrodeposición (SX-EW), la densidad de corriente puede incrementarse hasta aproximadamente 3.50 Amp/dm² en contra de los sistemas de producción usuales (1.5 – 2.0 Amp/dm²), esto debido a la gran pureza del electrolito. Las tensiones en las celdas oscilan entre 2.00 a 2.5 voltios, según la densidad de corriente y la temperatura del electrolito.

3.1. VOLTAJE DE CELDA Y CONSUMO DE ENERGÍA

Los procesos de electrodeposición incluyen cambios de especies iónicas a especies atómicas, de modo que una energía definida y un voltaje de descomposición son requeridos. Los requerimientos de voltaje teórico pueden ser calculados a partir del potencial estándar de la reacción (31) y las actividades de los iones en solución. Es decir

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{H^+})^2}{a_{Cu^{2+}}} \quad (34)$$

(Asumiendo que los productos son Cu⁰ puro y O₂).

El valor de $a_{Cu^{2+}}$ es aproximadamente 0.1 (solución 0.5 molar; coeficiente de actividad 0.2; Weast 1974) mientras que a_{H^+} es aproximadamente 1 en la solución fuertemente acidificada, a partir del cual:

$$E = -0.92 \text{ V} \quad (318^{\circ}\text{K})$$

Además de este potencial de descomposición teórico, la producción de oxígeno gaseoso en el ánodo requiere un sobrevoltaje significativo en el orden de 1/2 V. Este sobrevoltaje debe ser aplicado para proveer la energía de activación para la combinación de los átomos de oxígeno absorbido (en el ánodo) en el oxígeno gaseoso (O₂). Así, el potencial de descomposición real es aproximadamente 1.5 V y el potencial total de celda (operando a una densidad de corriente de 180 Amp m⁻²) es la suma de los voltajes de la Tabla 4.

El voltaje total de celda para electrodeposición está en el rango de 2 a 2.5 V, comparado a solamente 0.2 a 0.25 V para la refinación de cobre. Según la lista que se muestra, la mayor parte de este potencial extra es debido al potencial de descomposición 1.5 V, pero además, la caída de voltaje IR a través de las soluciones de electrodeposición es alto debido a su concentración relativamente baja de H2SO4. La conductividad de los electrolitos de lixiviación está en el orden de $2\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (West1974), los electrolitos de extracción por solventes $0.6\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ y los electrolitos de refinación $0.7\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$

TABLA 4

- Potencial de descomposición para producir Cu ⁰	0.9
- sobrevoltaje anódico	0.6
- Caída de voltaje en el electrolito (V=I x R).	0.5
- Potencial en el cátodo debido al orgánico y a la polarización	0.5
- Conexiones en el ánodo y cátodo, Busbar y pérdidas por conducción	0.5
VOLTAJE TOTAL DE CELDA	2.1 V

La energía eléctrica por tonelada de cátodo de cobre es directamente proporcional al voltaje de celda. Por decir:

$$(\text{KWh/Tonelada de cátodo}) = \frac{V \times 8.4 \times 10^5 (\text{amperio horas tonelada}^{-1})}{1,000 \times \text{CE}/100}$$

Se puede ver que la energía consumida en electrodeposición es aproximadamente 10 veces que la de electrorefinación; es decir, 2000 a 2500 KWh ton⁻¹ energía DC (2100 a 2700 KWh AC contabilizado por rectificación). Este consumo de energía puede ser bajado levemente por disminución de la densidad de corriente, los cuales bajan las caídas de voltaje IR por todo el sistema eléctrico. Pero este paso tiene el efecto negativo de disminuir la velocidad de producción de cátodo de cobre.

3.2. EFICIENCIA DE CORRIENTE CATODICA: INTERFERENCIA DE LAS REACCIONES DE FIERRO

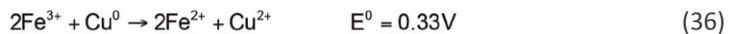
Las eficiencias de corriente catódica en las plantas de electrodeposición varían desde 77 a 92%. Estos valores, un tanto bajos, indican altos consumos de energía (por tonelada de cátodo) y bajas velocidades de producción.

Las bajas eficiencias de corriente son, inevitablemente, el resultado de concentraciones altas de iones férrico en el electrolito, los mismos que consumen parte de la corriente catódica por la reacción:



Además, los iones Fe^{2+} resultantes pueden ser reoxidados por el oxígeno disuelto (del aire o del oxígeno que evoluciona en el ánodo) de modo que los iones Fe^{3+} pueden ser regenerados. Los resultados son que las reacciones de reducción / oxidación de hierro llegan a ser cíclicas y que, como una consecuencia, cantidades significantes de corriente catódica son consumidas. Así, por ejemplo, el electrolito de la compañía Chambishi (Fe^{3+} , 6 Kg m^{-3}) da una eficiencia de corriente de sobre 90%. Un método importante de disminución de costos de energía y un aumento de las velocidades de producción es, por consiguiente, la remoción de hierro del electrolito.

Un problema adicional causado por los iones férrico es que ellos tienden a causar corrosión en el cátodo por la reacción:



Esto limita el tiempo en que un cátodo puede ser dejado en la celda. Por esta razón, los cátodos de electrodeposición son un tanto livianos (40 – 70 Kg) que los cátodos de refinación (100 – 150Kg). Este problema puede ser aliviado en algún grado por variación del nivel del electrolito y por operación a una menor temperatura, 30 – 35°C.

El hierro está siempre presente en los minerales que entran a la Planta de lixiviación y siempre se disuelve en algún grado en el electrolito. Debe, por consiguiente, ser removido para evitar su crecimiento durante el uso cíclico del electrolito como un agente lixivante. Esta remoción es realizada por:

- a) Decoperización y eliminación de una porción de la solución de lixiviación (un método que es de poca importancia debido a problemas de contaminación y pérdida de ácido).
- b) Oxidación de la solución con Mn O_2 y neutralización con Cal a pH 2 ó 2.5. Este procedimiento causa la precipitación de hidróxidos de hierro o jarositas de Fe, Na o NH_3 , los cuales son sedimentados usando agentes floculantes orgánicos.

Este último método es el más común y es a menudo modificado para satisfacer condiciones locales. Por ejemplo, los fosfatos de los minerales de Zaire son usados para precipitar fosfato férrico, el cual requiere menos neutralización (es decir, adiciones menores del Cal) que el tipo de precipitación normal de $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Un avance reciente en el circuito de la Planta de Lixiviación de Chambishi es la desviación de un poco de licor impregnado hacia el interior del tostador de lecho fluidizado de la Planta de tostación de sulfuros. Este tiene tres efectos ventajosos: El tostador se conserva frío; el balance de agua en la planta se mantiene por evaporación; y cerca de la mitad del hierro en la solución lixivante se hace insoluble (como Fe_2O_3). Así, se elimina efectivamente el hierro del circuito electrolítico.

3.3. PUREZA DEL CATODO: COMPORTAMIENTO DE LAS IMPUREZAS EN EL ELECTROLITO

La pureza de los cátodos de electrodeposición (99.75- 99.9% Cu) es inferior al de los cátodos de electrorefinación (+99.99%, menos que 0.005% de impurezas metálicas). Los cátodos de electrodeposición son, sin embargo, apropiados para todo los usos no eléctricos. Solamente en la operación de Chambishi se ha hecho un intento para llegar al grado de pureza de un cátodo de refinación, pero todavía los contenidos de bismuto, selenio y plomo están a niveles excesivos. El plomo especialmente es una impureza difícil de evitar porque se origina en los ánodos. El plomo, adversamente, afecta las propiedades de recocido de alambre de cobre y, por lo tanto, representa un problema serio de calidad para los cátodos de electrodeposición.

La mayor parte de las impurezas de los cátodos son causados por la oclusión de material sólido que surgen a causa de:

- a) Clarificación incompleta de la solución de lixiviación.
- b) Los productos de corrosión (sulfato de plomo sólido u óxido de plomo) de los ánodos de plomo crean condiciones turbulentas en las celdas de electrodeposición. Esto causa partículas sólidas para luego alcanzar la superficie del cátodo donde hay una probabilidad alta de que la oclusión ocurra. Es importante, por consiguiente, remover tanto como sea posible las partículas sólidas a partir de las soluciones de lixiviación (por clarificación y filtración).

La fuente más importante de impurezas es el ánodo de plomo. La superficie es oxidada para formar una capa de óxido casi insoluble (PbO_2), pero esta capa tiende a descascararse a un grado pequeño y estas escamas tienden a ser llevadas al depósito catódico. El descascamiento y la corrosión del ánodo son minimizados por aleación del plomo con antimonio (6-15%), con o sin Ag (0.15 – 0.5%).

Una posible respuesta al problema de transporte del plomo es el uso de ánodos de materiales, verdaderamente, no corroibles (Hopkins, 1973). Los materiales más extensamente estudiados son los metales refractarios (específicamente el Titanio) recubiertos con una capa muy delgada de un metal noble. Esta última capa es necesario porque, en servicio anódico, los metales refractarios forman una capa de óxido completamente no conductora. Es decir, ellos anodizan el oro, platino, indio, radio y rutenio con los revestimientos indicados y pueden también hacer al óxido de metal refractario lo suficientemente conductor, combinándolo con otros cationes metálicos para formar una capa semiconductor. Todos estos electrodos son costosos. Sin embargo, implementar su uso está limitado a la etapa de prueba.

Los principales aditivos orgánicos a soluciones de electrodeposición son floculantes. Ellos ayudan en la sedimentación de sólidos, pues así minimizan la oclusión en el cátodo. Los tipos en uso común son los polisacáridos coloidales (Guartec Jaguar) poliacrilonitrilos o poliacrilamidas (Separan, Aerofloes). Los inhibidores de vapor de aceite orgánico a menudo son flotados sobre el electrolito para minimizar la cantidad de vapor de ácido sulfúrico generado por burbujas de oxígeno reventadas en la superficie electrolito – ánodo.

3.4. PRÁCTICA DE LA ELECTRODEPOSICIÓN EN CASA TANQUE

El uso de ánodos inertes y la aplicación de altos voltajes en electrodeposición son solamente las diferencias significantes de las operaciones de electrorefinación. Las celdas son de concreto y revestidas con plomo, frecuentemente protegidos con tablas de madera y tienen el mismo rango de dimensiones como en electrorefinación. Los substratos para los cátodos, comúnmente, son las hojas madres o de arranque obtenidos de las refinerías de cobre, pero en otros casos se emplean las hojas de arranque de electrodeposición. El último tiende, sin embargo, a ser un tanto frágil.

Los ánodos de plomo pesan en el orden de 100 Kg. y puesto que se corroen muy lentamente, se quedan permanentemente en las celdas.

Los ánodos y cátodos están colocados como en la refinación y ellos están conectados eléctricamente en paralelo. Las celdas y secciones son conectadas en serie. Los cátodos finales son sacados cada 5 a 8 días dependiendo de la densidad de corriente. Después de ese tiempo pesan de 40 a 70 Kg. Solamente la mitad de los cátodos son sacados de la celda a un determinado tiempo (para ser reemplazados por nuevas hojas de arranque) para que la corriente eléctrica fluya y la deposición de cobre no sea interrumpida. Hay muy poco residuo o lodo formado en la celda o en las caras del ánodo y la limpieza necesaria se lleva a cabo, aproximadamente, cada 6 meses al año.

Puesto que el material del ánodo tiende a contaminar el cátodo, los electrodos a menudo son sujetados y separados mediante loza, jebe, plástico o barras fijadas a los ánodos.

El electrolito se agota en cobre durante el paso a través de las celdas de deposición y llega a ser más acidificado (ecuación 31). Este electrolito gastado es recirculado al circuito de lixiviación o, en el caso de plantas, de extracción por solventes a los mezcladores / sedimentadores de reextracción.

Los cátodos finales directamente son vendidos o, en todo caso, fundidos en lingotes para uso mecánico, para aleación, o fundidos y mezclados con cobre refinado para uso de todo propósito.

3.5. PROBLEMAS ESPECIALES DE LOS ELECTROLITOS DE EXTRACCIÓN POR SOLVENTES

Los electrolitos de extracción por solventes difieren de los electrolitos de lixiviación directa en que estos presentan contenidos altos de ácido sulfúrico (150 Kg m^{-3}), contenidos muy bajos de impurezas y son contaminados con el solvente de extracción.

El alto nivel de ácido sulfúrico es una ventaja desde el punto de vista de suministro de una alta conductividad del electrolito. Pero conduce a un aumento de la velocidad de corrosión y descascaramiento del PbO_2 en el ánodo. El depósito en el cátodo atrapa algo de este sólido conteniendo plomo, y el cátodo siempre contiene más de 15 ppm de plomo. En la práctica esto significa que mientras que el cátodo de cobre es

perfectamente apropiado para usos mecánicos y de aleación; no puede ser usado para propósitos de ingeniería eléctrica.

Una mejora de la pureza del cátodo a partir de electrolitos de extracción por solventes requerirá un ánodo insoluble.

La presencia de pequeñas cantidades de fase orgánica de los procesos de extracción por solventes causa decoloración de los depósitos de cátodo, particularmente, en la parte superior del cátodo y en los contornos. Esta porción de depósito coloreada de marrón oscuro se conoce como un “quemado orgánico”. Los depósitos en el área de “quemado orgánico” son suaves y polvorientos, y es probable que un alto arrastre de impurezas sólidas ocurra sobre las áreas quemadas.

Hopkins, et al (1973) ha mostrado que este “quemado orgánico” es una consecuencia directa del arrastre de solvente (ejemplo, LIX 64 N) en las celdas de electrólisis. Un buen diseño de un mezclador-sedimentador minimizará la cantidad de solvente transportado y evitará alguna condición seria de quemado orgánico.

3.6. MEJORAS RECIENTES EN LA PRÁCTICA DE ELECTRODEPOSICIÓN

En general, las mejoras en la práctica de electrodeposición ha seguido el modelo patrón de la electrorefinación. Una alta densidad de corriente en electrodeposición empleando corriente periódica reversible está siendo desarrollada (Liickens y Charles, 1973), y está siendo incorporada en las plantas de electrodeposición de Zaire. Las pruebas piloto reportados por Lickens indicaron que duplicando la densidad de corriente de 240 Amp m⁻² DC a 480 Amp m⁻² con corriente periódica reversible no causan deterioración en la apariencia del cátodo o aumento en crecimiento modular. Desafortunadamente, los datos de pruebas son limitados y cálculos sobre pureza de cátodo o velocidad de producción no se tienen disponibles.

Otros adelantos han seguido largamente la mecánica y control incorporados en plantas modernas de electrodeposición. Estos han sido:

- a) Mejora de filtración y facilidades de sedimentación en la planta de lixiviación para minimizar las impurezas sólidas en el electrolito.
- b) El uso de máquina enderezadora de las hojas de arranque y mecanismos de cargado de celdas en forma mecánica para optimizar la utilización de labor y eficiencia de celda.
- c) El uso de rectificadores de condición sólida, los cuales son eficientes en la conversión de energía, y serán necesarios para cualquier sistema de corriente reversible.

Todas estas mejoras han servido para aumentar la calidad del cátodo, la velocidad de producción, la eficiencia de energía y la utilización de labor.

3.7. DISEÑO DE UNA PLANTA ELECTRODEPOSICIÓN

Los aspectos más importantes a considerar en el diseño de una planta de electrodeposición son:

- a) Cálculo de cobre catódico/ cátodo/ día:

$$\text{Cu/cat/día} = (\text{DC}) \times A \times \frac{2.6116}{1000 \text{ Amp-h}} \times \text{Eficiencia} \times 25\text{h}$$

donde:

$$\frac{2.6116}{1,000} = \text{son las libras de cobre que se depositarán por el paso de 1000}$$

Amp-h, en concordancia con las leyes de Faraday.

DC = Densidad de corr. = 2.00 a 3.20 Amp/dm²

A = Área Catódica = 2 X 1 m²

Eficiencia de corriente = 90%

- b) Número de Cátodos necesarios:

$$\sum \# \text{cátodos} = \frac{\text{Producción diaria}}{\text{peso de cátodo/día}}$$

- c) Número de Celdas

$$\sum \# \text{celdas} = \frac{\# \text{ total de cátodos}}{\text{cát./celda}}$$

En general, mientras más elevada es la densidad de corriente la calidad de cobre depositado es mala, aunque la inversión es baja.

Por otro lado, a menor número de cátodos por celda existe una tendencia a subir el costo por ésta. Y, por el contrario, a mayor número de cátodos, las conexiones eléctricas suben en costo.

Ejemplo práctico:

Producción que se desea, 14 TM/día.

Densidad de corriente a utilizarse, 250 Amp/m²

Área catódica, 2.0 m².

Celdas de 30 cat/celda

Cálculos :

- a) Peso de un cátodo: $250 \times 2 \times \frac{2.6116}{1,000} \times 0.90 \times 24$

$$W \text{ cátodo} = 28.19 \text{ lb/día}$$

b) Número de cátodos necesarios:

$$\begin{aligned} \text{N}^{\circ} \text{cát.} &= 14 \text{TM} \times 2205 \frac{\text{Lb}}{\text{TM}} \times \frac{1}{28.19 \text{ lb/día}} \\ \text{N}^{\circ} \text{cát.} &= 1,095.07 \end{aligned}$$

c) Número de celdas:

$$\text{N}^{\circ} \text{ celdas} = \frac{1095}{30} = 36.5$$

d) Densidad de corriente para 36 celdas:

$$\text{DC} = 250 \frac{36.5}{36} = 254.5 \text{ Amp/m}^2$$

3.8. CÁTODO, ÁNODO, PLACA MADRE

Cátodo: El cátodo es una hoja delgada de cobre de 1 m² de superficie y 1/16" de espesor, sujeta por su parte superior a una barra mediante dos soportes (Ver Fig. 23). La barra sirve de contacto a la corriente eléctrica. El cátodo inicial pesa al principio 5 Kg y luego de la electrodeposición pesa hasta 70 Kg.

Ánodo: El ánodo es normalmente de 1 cm, de espesor y tiene 30 mm de más en los alrededores con respecto al cátodo, esto a fin de evitar demasiado crecimiento de gránulos de cobre en los bordes del cátodo. El ánodo se halla rígidamente unido a las barras que le sirven de conexión al circuito eléctrico. (Fig. 24). Los ánodos pueden ser de Pb-Sb o mejor de Pb-Ca.

El sistema de conexión exige que todos los cátodos por una parte y los ánodos por otra, estén a la misma altura. La separación cátodo-ánodo de centro a centro puede ser 50 mm y entre centros consecutivos de ánodo- ánodo 100 mm.

El espesor de la barra triangular que sirve de conexión común en una celda puede variar de 25 a 35 mm.

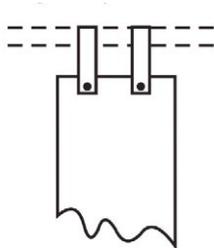


Fig. 23. Cátodo

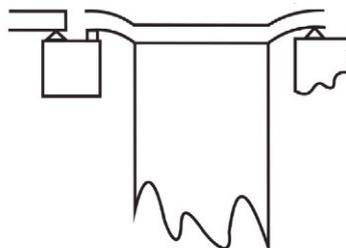


Fig. 24. Ánodo

Placa Madre

Las placas madres son normalmente de acero inoxidable del tipo 316, que tiene buenas propiedades para la soldadura el espesor es aproximadamente 3 mm. Aunque también son menos empleadas las de titanio por su alto costo.

Estas placas madres llevan los bordes cubiertos con plástico, el cual permite el fácil despegue de los cátodos iniciales y, además, protege a las placas durante la introducción a las celdas electrolíticas. El tiempo para obtener un cátodo inicial adecuado es aproximadamente 1 día.

En una operación continua de electrodeposición se suele retirar una tercera o media parte de los cátodos de una celda, pero, debido a que se trabaja con la misma cantidad de corriente, ésta se sobrecarga en los cátodos restantes. Los cátodos finales retirados de las celdas son llevadas a una cuba de lavado, donde se aplica un spray de agua. De allí, son transportados al sistema de Volteo, se extraen las barras conductivas y, finalmente, se enfardan y almacenan.

En una planta de electrodeposición donde existen cañerías metálicas, siempre habrá fugas de corriente que disminuyan la eficiencia del proceso. Para evitar ello se prefieren cañerías plásticas, bombas perfectamente aisladas y, lo propio, debajo de las celdas debe existir un aislamiento adecuado. Generalmente, las celdas tienen una pared común de un espesor de 20 cm. aunque también existen celdas independientes estando, en ese caso, unas muy cerca de las otras.

En la práctica industrial de la electrodeposición se evita la contaminación ambiental producida por los gases y vapores de ácidos. Para ello, se coloca sobre la superficie del electrolito bolas de plástico, siendo una mejor técnica colocar techos de plástico para expulsar los gases mediante ventiladores.

El tipo de depósito catódico es una función de: densidad de corriente, tipo de electrolito, temperatura del electrolito y flujo del electrolito. La impureza que debe controlarse en mayor grado es el Pb que proviene de la disolución anódica.

5

LA BIOOXIDACIÓN COMO PRETRATAMIENTO PARA LA RECUPERACIÓN DE ORO Y PLATA

1. PRETRATAMIENTO BIOLÓGICO PARA INCREMENTAR LA RECUPERACIÓN DE PLATA DE MINERALES Y CONCENTRADOS REFRACTARIOS

El presente estudio reporta resultados de una pre-oxidación biológica para incrementar la recuperación de plata a partir de minerales y concentrados piríticos refractarios.

Desde un punto de vista general, un mineral o concentrado es considerado refractario cuando sus contenidos de oro y plata no pueden ser directamente recuperados, en forma económica, mediante el proceso convencional de cianuración. Al respecto, en pruebas de laboratorio mediante cianuración directa, es decir, sin previa oxidación bacteriana; se obtuvo una recuperación de plata del orden de 9% con la desventaja de requerir un alto consumo de cianuro (11 lb/t). Debido a este inconveniente se estudiaron otras alternativas de tratamiento.

La tostación seguida de cianuración permitió recuperar 85% de plata. Sin embargo, su aplicación presenta limitaciones por su alto costo y por restricciones cada vez más estrictas que plantea la legislación en torno a la contaminación ambiental.

Con la aplicación de la oxidación bacteriana seguida de cianuración se ha logrado incrementar la recuperación de plata. En lo que se refiere a minerales se obtuvo recuperaciones de plata de 72.1% para residuos provenientes de una lixiviación bacteriana, durante el cual se extrajo 39.1% de hierro. Para el caso de los concentrados obtenidos por flotación, la recuperación de plata fue de 73% y para una extracción de hierro de 43.9%. Estas pruebas nos permitieron determinar la existencia de una relación entre la extracción de hierro y plata, debido al encapsulamiento de partículas de plata finamente diseminadas en el interior de los cristales de pirita.

Estos resultados muestran la factibilidad de aplicar la oxidación bacteriana como técnica de pretratamiento de piritas argentíferas refractarias al proceso estándar de cianuración.

Los trabajos de investigación continúan a fin de optimizar los parámetros de lixiviación bacteriana de modo que en el futuro, esta tecnología, pueda ser aplicada al tratamiento de estos sulfuros refractarios a nivel de planta. Si bien estas pruebas fueron realizadas para la recuperación de plata debido a que los sulfuros utilizados en las pruebas contenían este elemento; su aplicación también es factible para la recuperación de oro desde que estos metales preciosos responden similarmente a los procesos metalúrgicos.

INTRODUCCIÓN

Muchos de los depósitos de oro y plata están asociados con minerales sulfurados, especialmente pirita. Los metales preciosos en dichos minerales se encuentran como partículas muy finamente diseminadas en el interior de los cristales de sulfuros. El encapsulamiento de las partículas de oro y plata en los sulfuros hace que su extracción sea muy difícil, debido a que estos metales no están expuestos y son inaccesibles a las soluciones de lixiviación.

Para lograr una recuperación satisfactoria de los metales preciosos es necesario, primero, romper los cristales de sulfuro para liberarlos antes de aplicar algún proceso de tratamiento convencional. Por ejemplo, la tostación ha sido usada como una etapa de pre-oxidación antes de la cianuración. Sin embargo, las regulaciones exigentes de control de la contaminación y la fusión de la plata que puede pasar a formar las escorias, hacen de la tostación una técnica no apropiada. La molienda a tamaños muy finos produce la liberación de los metales preciosos, pero todavía dan recuperaciones insatisfactorias y, además, generan altos consumos de reactivos químicos en los procesos de extracción debido al incremento en las áreas de superficie.

Un caso más complejo se presenta cuando la plata se encuentra en solución sólida, tal es el caso del mineral empleado en las pruebas que se muestran en este trabajo. Debido a estas características nuestros esfuerzos se orientaron a la aplicación de la lixiviación bacteriana como técnica de pretratamiento para recuperar la plata contenida en estos sulfuros.

La lixiviación bacteriana, utilizando los *Thiobacillus Ferrooxidans*, ahora es un proceso bien establecido. Estudios de este tópico se han efectuado desde hace muchos años y se cuenta con datos que muestran la secuencia de pruebas desde un nivel de laboratorio hasta un escalamiento a nivel industrial. Muchas compañías mineras, en sus planes de trabajo incluyen como práctica de rutina la lixiviación bacteriana como uno de los procesos alternativos para el tratamiento de sus minerales sulfurados refractarios.

QUÍMICA DE LA LIXIVIACIÓN BACTERIANA

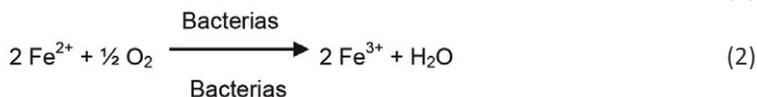
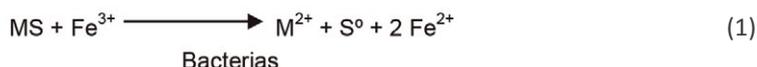
Los *Thiobacillus Ferrooxidans*, después de ser adaptados al sustrato, catalizan las reacciones de disolución de los sulfuros. La principal ventaja de la oxidación biológica sobre otros procesos de oxidación es que ocurre a presión atmosférica y cerca a temperatura ambiente.

Como producto de la oxidación bacteriana se genera solución férrica, que se caracteriza por la coloración marrón oscuro que obtiene el medio. Una solución conteniendo ión

férrico es un buen agente lixivante de los sulfuros metálicos, debido a su alto potencial de oxidación. Siendo la bacteria *Thiobacillus Ferrooxidans* capaz de regenerar ión férrico, resulta obvio afirmar que esta bacteria contribuirá a la lixiviación de los sulfuros manteniendo una alta concentración de Fe^{3+} en solución.

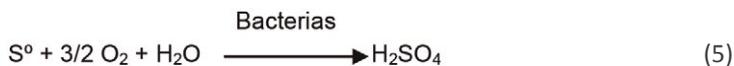
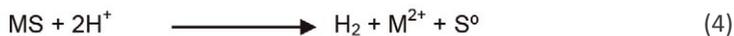
A continuación se resumen las reacciones químicas que tienen lugar durante la lixiviación bacteriana.

- Lixiviación férrica con regeneración del ión Fe^{3+} , mantenimiento de la concentración de ácido y mejoramiento de la difusión por consumo de S° .

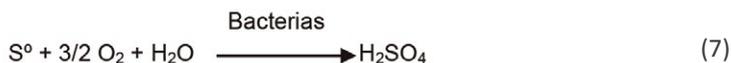
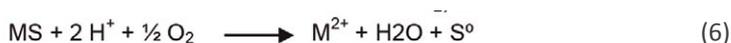


donde M representa a un metal que puede ser Cu, Fe, Zn, etc.

- Lixiviación ácida con regeneración bacteriana del ácido consumido y mejoramiento de la difusión por consumo de S° .



- Oxidación del sulfuro con reducción de O_2 , eliminación de la capa de difusión y recuperación de ácido.



CULTIVO DE BACTERIAS THIOBACILLUS FERROOXIDANS

El estudio adecuado de los microorganismos exige como requisito previo poder cultivarlos en condiciones de laboratorio. Para ello es preciso conocer los elementos nutritivos y las condiciones físicas favorables que necesitan para su crecimiento.

El medio más favorable para cultivar las bacterias es el medio conocido como 9K (Silverman y Lundgren) con hierro ferroso. La composición del medio es la siguiente:

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	3.0 g
KCl	0.1 g
K_2HPO_4	0.5 g
$\text{MgSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$	0.5 g
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0.1 g
$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	44.2 g
H_2SO_4	1 ml de soluc. 10 N

Un procedimiento sencillo para iniciar los cultivos consiste en usar un frasco erlenmeyer de 250 ml, al cual se agrega 70 ml de medio 9K con hierro ferroso y 10 ml de agua de mina. Durante el cultivo se debe: ajustar el pH de la solución a 2.0 con H_2SO_4 1N, agitar fuertemente la solución para favorecer la oxigenación y mantener la temperatura entre 30 a 35°C.

Al cabo de 2 ó 3 días de constante agitación se observa un cambio de coloración en la solución, la cual toma un color anaranjado débil que, paulatinamente, cambiará a marrón oscuro debido a la oxidación del ferroso a férrico por la acción bacteriana.

Un control adicional, además del color, consiste en analizar Fe total y Fe^{3+} existente en la solución. La presencia mayoritaria de Fe^{3+} indicará que todo el Fe ha sido oxidado, lo cual indica la necesidad de transferir las bacterias a otro sustrato más fresco. Para ello se toman 10 ml de solución color marrón y se transfiere a otro erlenmeyer conteniendo 70 ml de medio 9K. Esta operación se repite hasta disponer de un gran stock de bacterias (Fig. 1).

La transferencia de estas bacterias a un sustrato de mineral constituye el siguiente paso.

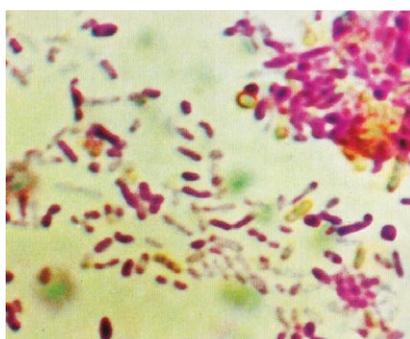


Fig. 1. Bacterias Thiobacillus Ferrooxidans.

ADAPTACIÓN DE BACTERIAS AL MINERAL O CONCENTRADO

El procedimiento de laboratorio a seguir es simple y consiste en tomar 30 g de mineral a malla-400, lo cual se coloca en un erlenmeyer de 250 ml, se añade 70 ml de medio 9K más fierro ferroso, se agita fuertemente y se procede a ajustar el pH de la pulpa a 2.0 añadiendo H_2SO_4 1N. Luego de estabilizado el pH, se inocula con 5 ml de solución conteniendo bacterias.

La actividad bacterial se mejora efectuando transferencias sucesivas de cultivos. Así, las bacterias de la primera prueba son usadas como inóculo para la segunda prueba, y las bacterias de la segunda prueba son usadas como inóculo para la tercera prueba, y así sucesivamente.

Con la adaptación de las bacterias al mineral se logra un aumento en la extracción del metal y un incremento en la velocidad de extracción.

A manera de ilustración en la Fig. 2 se muestra una partícula de oro encapsulada en la matriz de pirita y arsenopirita, y en la Fig. 3 se observa la misma matriz después de la lixiviación con bacterias del tipo *Thiobacillus Ferrooxidans*.

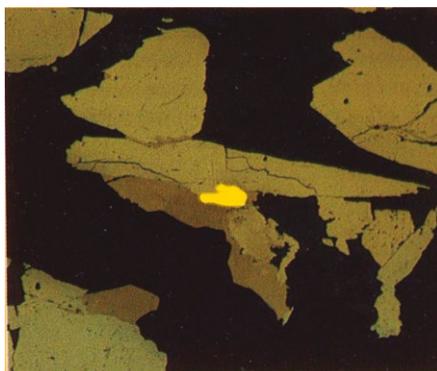


Fig. 2. Partícula de oro encapsulada en pirita y arsenopirita antes del ataque bacterial



Fig. 3. Partícula de oro encapsulada en pirita y arsenopirita después del ataque bacterial

RECUPERACIÓN DE PLATA DE MINERALES

En las pruebas llevadas a cabo en laboratorio se puso especial cuidado en el control de los factores que afectan a la lixiviación bacteriana, entre los que podemos mencionar: composición del mineral, tamaño de partícula, pH, temperatura, concentración de biomasa, nutrientes y aireación.

• PREOXIDACIÓN BIOLÓGICA

Ha sido demostrado que una pre-oxidación de minerales sulfurados mediante acción bacteriana incrementa la recuperación de plata y otros valores. En consecuencia, en nuestro afán de optimizar la recuperación de plata a partir de los minerales piríticos, se llevaron a cabo pruebas de lixiviación bacteriana empleando mineral molido a malla-400 con pulpa a 20% de sólidos y un tiempo de lixiviación de 28 días.

Los resultados de las pruebas se muestran en la Fig. 4, donde se presentan perfiles de extracción de hierro y variación del pH.

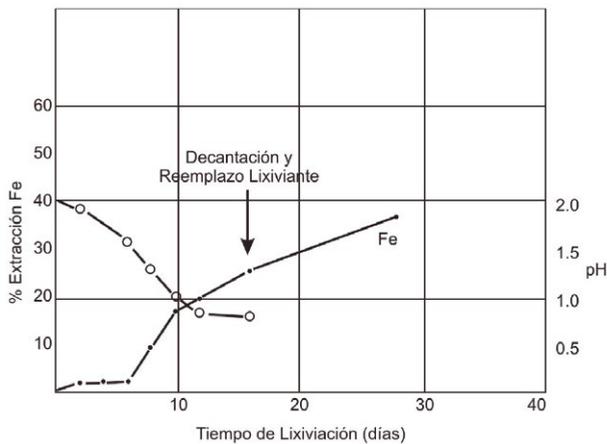


Fig. 4. Lixiviación bacteriana de mineral (malla-400)

Estos resultados nos conducen a efectuar los siguientes comentarios:

- La Fig. 4 muestra que hay un periodo de adaptación de bacterias de 6 días, durante el cual la extracción de hierro es mínima. Superada esta etapa, se inicia la actividad bacteriana, notándose un incremento en la extracción de hierro conforme transcurre el tiempo de lixiviación, alcanzándose a los 28 días una extracción de hierro de 39.1 %.
- Durante la lixiviación bacteriana se observó una disminución del pH hasta alcanzar un valor de 0.8 al cabo de 16 días. En ese momento, se procedió a reemplazar esta solución con una solución fresca, lográndose de ese modo restablecer el pH de 2.0. El cambio de solución se realizó por decantación.

- Después de la lixiviación bacteriana, el contenido de plata en los residuos lixiviados se incrementó desde 191.6 g/t hasta 236 g/t debido a la disminución de peso por la extracción de cobre y hierro, principalmente.

- CIANURACIÓN Y CLORURACIÓN DE RESIDUOS DE LIXIVIACIÓN BACTERIANA

A fin de recuperar la plata contenida en los residuos de lixiviación bacteriana se corrieron pruebas de cianuración y cloruración. Las condiciones de estas pruebas fueron:

- CN- : 7.5, 15.0, 30.0, y 45.0 lb/t
- H₂SO₄ : 10, 20, 30 y 40 g/l; NaCl = 200 g/l
- Tiempo de lixiviación: 24 horas
- Relación líquido/sólido: 3/1

En la Fig. 5 se muestran los resultados obtenidos en estas pruebas.

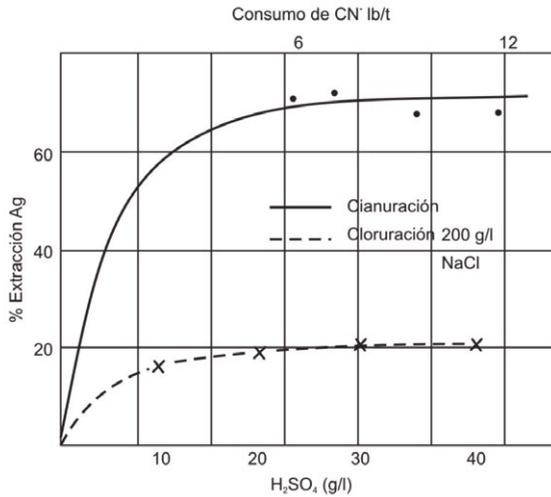


Fig. 5. Extracción de plata de residuos de lixiviación bacteriana en función del incremento de la concentración de cianuro y H₂SO₄

Se realizaron pruebas de lixiviación ácido clorurante, debido a que con otros materiales sulfurados se obtuvieron resultados satisfactorios. Sin embargo, en este caso, los resultados fueron desalentadores. Tal es así que la máxima extracción de plata lograda fue de 20.1 %, nivel que no mejoró aun a altas concentraciones de ácido sulfúrico (40 g/l).

En cuanto a la cianuración, una extracción de plata de 67 % se obtiene para un consumo de cianuro de 6 lb/t. La utilización de mayores concentraciones de cianuro no mejora significativamente la recuperación de plata, lográndose una máxima recuperación de 72.1 % para un consumo de cianuro de 11 lb/t.

• CINÉTICA DEL PROCESO DE CIANURACIÓN

A fin de ver la respuesta del mineral a tamaño más grueso, se realizaron pruebas de lixiviación bacteriana a diferentes tiempos hasta un máximo de 30 días, utilizando mineral molido a malla-100. Los residuos de la lixiviación bacteriana fueron luego sometidos a cianuración.

Los resultados obtenidos se pueden ver en la Fig. 6, donde se muestra la extracción de hierro en función del tiempo de lixiviación, observándose que inicialmente hay un periodo de adaptación de las bacterias. En cuanto a la extracción de hierro, éste, alcanza solo 17.5 %, comparado a 39.1 % con mineral molido a malla-400. Esto tiene sustento en que cuanto más fino esté el mineral, entonces, la lixiviación bacteriana se verá favorecida.

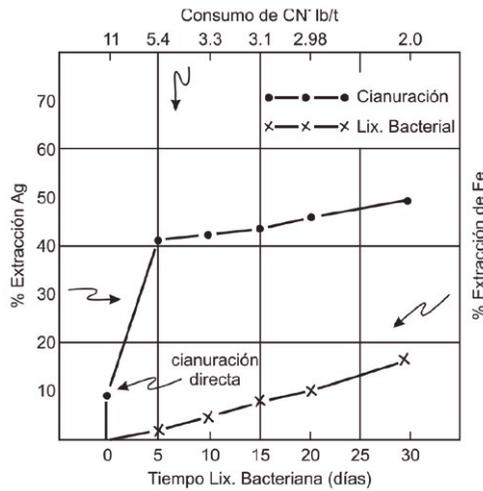


Fig. 6. Extracción de hierro y plata mediante lixiviación bacteriana y cianuración respectivamente.

Se realizaron pruebas de cianuración de los residuos obtenidos a diferentes tiempos de lixiviación bacteriana. En la Fig. 6 se puede ver la extracción de plata en función del consumo de cianuro.

Un aspecto a resaltar es que con una cianuración directa del mineral, es decir; sin previa oxidación bacteriana, se logra extraer solo 9 % de plata, lo cual corrobora que se trata de un mineral altamente refractario (en la Fig. 6 ver la extracción de plata a tiempo cero de lixiviación bacteriana). Otra desventaja es el alto consumo de cianuro que alcanza a 11 lb/t.

La cianuración del residuo proveniente de una lixiviación bacteriana, realizada durante 5 días, y se extrajo 2 % de hierro, dio una extracción de plata de 41.5 %. Los residuos

de lixiviación bacteriana a mayores tiempos, luego sometidos a cianuración, mejoran la extracción de plata. Así, para un residuo de 30 días de lixiviación bacteriana se obtiene una recuperación de plata de 50 %.

Si bien es cierto que la recuperación de plata se ve incrementada, el consumo de cianuro disminuye, lo cual se explica porque durante la lixiviación bacteriana se eliminaron los elementos cianicidas como el cobre, fierro, zinc, etc. Por lo tanto, se justifica el menor consumo de cianuro.

En general, las recuperaciones de plata son menores a las obtenidas cuando se utilizó mineral molido a malla-400.

RECUPERACIÓN DE PLATA DE CONCENTRADOS

- PREOXIDACIÓN BIOLÓGICA

Una alternativa para mejorar la recuperación de plata de minerales sulfurados refractarios constituye la lixiviación bacteriana de concentrados obtenidos por flotación. En razón de lo mencionado, se decidió someter el concentrado (malla -100) a una disolución biológica.

En resumen, los resultados de la lixiviación bacteriana del concentrado se presentan a continuación:

Prueba	Tiempo de Lixiviación Bacteriana (días)	Análisis de Residuos % (*g/t)			
		Cu	Fe	S	Ag*
A	0 (<i>concentrado original</i>)**	0.16	39.9	40.5	466.50
B	15	0.10	39.0	36.0	469.61
C	60	0.07	37.2	33.8	472.72

** Concentrado original: Concentrado sin previa lixiviación bacteriana

Estos residuos luego fueron sometidos a cianuración.

- CIANURACIÓN DE RESIDUOS DE LIXIVIACIÓN BACTERIANA

Los residuos de la lixiviación bacteriana del concentrado fueron tratados por cianuración. Los resultados obtenidos al final pueden verse en el siguiente cuadro:

Prueba	Tiempo (horas)	NaCN (lb/t)	pH	Ag (mg/l)	Extracc. Ag (%)
A	24	5	11.0	24.0	18.7
B	24	5	11.0	44.6	32.7
C	24	5	11.0	54.8	44.6

La extracción de plata del concentrado original es bastante baja (18.7%), nivel que se va incrementando a medida que se extrae el fierro y azufre. Así, la máxima extracción lograda fue de 44.6% para el caso del residuo de lixiviación bacteriana realizada durante 60 días. En general, un incremento en la extracción de Fe y S conducirá a aumentar la extracción de plata debido a que se producirá una mayor liberación de la plata.

• EFECTO DE LA GRANULOMETRÍA

Con el propósito de evaluar el efecto de la granulometría en la lixiviación bacteriana se llevaron a cabo pruebas bajo las siguientes condiciones:

- Concentrado: original, a mallas-100, -200 y-400
- Tiempo de lixiviación: 15 días
- Porcentaje de sólidos: 5%
- Solución 9K sin fierro: pH = 2

Los residuos de esta lixiviación fueron filtrados, lavados y secados para luego someterlos a cianuración a fin de recuperar la plata. Esta pruebas se efectuaron bajo las siguientes condiciones:

- Tiempo de lixiviación: 1, 2, 5 y 8 horas
- Solución de cianuro: 0.1% pH = 10.5
- % de sólidos: 20%

Asimismo, para fines de comparación se realizó una cianuración directa del concentrado bajo las mismas condiciones.

Resultados de la lixiviación bacteriana son resumidos en el siguiente cuadro.

Producto	Análisis Químico % (*g/t)			Pérdida de peso (%)	Extracc. de Fe (%)
	Ag*	Fe	S		
Cincentrado original	569.13	38.8	36.5		
Residuo lixiv. bact. original	625.11	35.6	36.5	31.0	28.0
Residuo lixiv. bact. malla -100	684.20	35.4	35.0	34.0	31.0
Residuo lixiv. bact. malla -200	780.61	35.2	33.2	30.0	36.2
Residuo lixiv. bact. malla -400	970.32	33.2	32.5	34.5	43.9

En el cuadro se puede ver que, debido a la disolución de elementos metálicos por las bacterias, se registra una pérdida de peso del concentrado que va de 31.0 a 34.5 %.

En la Fig. 7 se muestra el comportamiento de las curvas de recuperación de hierro durante la lixiviación bacteriana. Al respecto, la extracción de hierro se ve incrementada en tamaño de malla más fina.

La Fig. 8 muestra el comportamiento de la cianuración en función del tiempo de lixiviación para los diferentes residuos de lixiviación bacteriana. Como era de esperarse, a mayor extracción de hierro, se tiene mayor extracción de plata, puesto que existe una mayor liberación de la misma. Comparando la cinética de extracción de todos los residuos, así como del concentrado original, la máxima recuperación de plata se logra al cabo de 1 hora, después de lo cual el incremento en la extracción de plata no es significativo.

A continuación se reporta el consumo de cianuro para cada fracción de muestra.

Muestra sometida a cianuración	Consumo de cianuro (lb/t)
Concentrado original	12.43
Residuo de cianuración de concentrado original	5.70
Residuo de cianuración malla -100	5.90
Residuo de cianuración malla -200	6.20
Residuo de cianuración malla -400	6.00

Como se puede apreciar, el consumo de cianuro es alto en la cianuración directa del concentrado y la extracción de plata es baja.

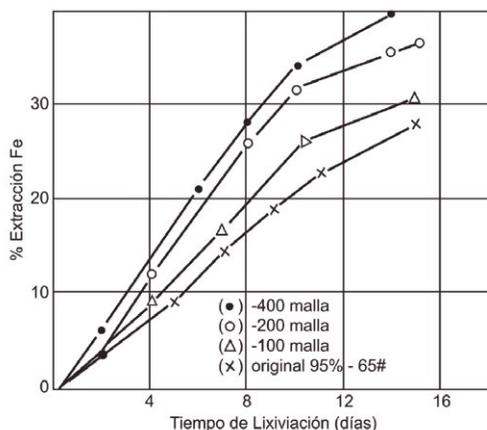


Fig. 7. Comportamiento de la lixiviación bacteriana con el concentrado de pirita.

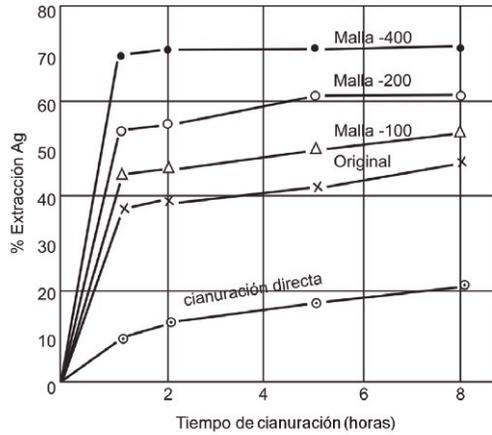


Fig. 8. Comportamiento de la cianuración de los residuos de lixiviación bacteriana.

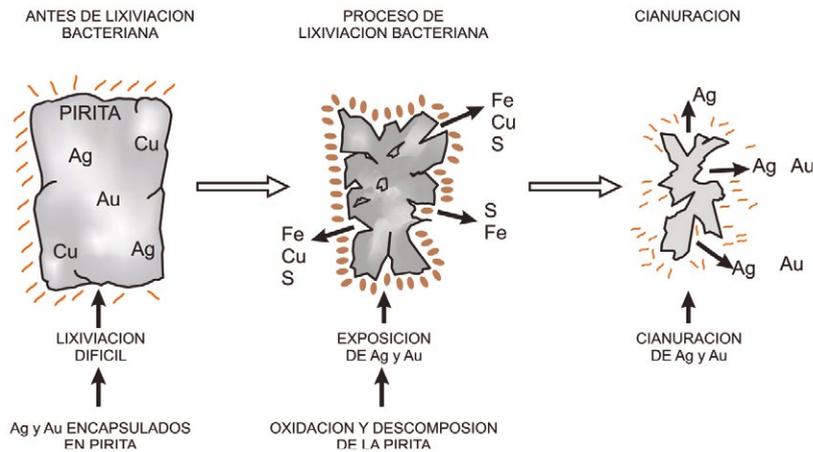


Fig. 9. Esquema que representa la liberación de plata mediante biolixiviación

CONCLUSIONES

Las pruebas de laboratorio nos han permitido establecer la existencia de una íntima asociación de la plata con el hierro, por lo que la lixiviación bacteriana de los minerales y concentrados adquiere singular importancia en la recuperación de plata de estos sulfuros.

La lixiviación bacteriana ha demostrado ser un método eficiente para mejorar la recuperación de plata de las piritas refractarias. Al respecto, una cianuración directa del

mineral (método convencional) reportó recuperaciones bajas de plata (9 a 18%). Con el pretratamiento bacteriano se alcanzó recuperaciones de plata del orden de 72%.

La acción bacteriana ha hecho posible liberar la plata de la matriz pirítica, favoreciendo luego la recuperación de este metal precioso por cianuración estándar.

Esta tecnología se presenta favorable desde que es un proceso simple de realizar y no requiere de equipos sofisticados y, además, no contamina el ambiente.

En general, los procesos microbiológicos ofrecen una ruta prometedora para el procesamiento de minerales y concentrados que contienen oro y plata. La liberación de estos metales preciosos de los sulfuros por las bacterias *Thiobacillus Ferrooxidans* ha sido ampliamente demostrada por muchos investigadores.

2. PRE OXIDACIÓN BIOLÓGICA PARA AUMENTAR LA RECUPERACIÓN DE ORO Y PLATA A PARTIR DE MINERALES Y CONCENTRADOS PIRÍTICOS REFRACTARIOS

Muchos de los depósitos de Au y Ag que contienen los metales preciosos finamente diseminados en minerales sulfurados, tales como pirita; actualmente están siendo explotados. Estos minerales a menudo presentan resistencia considerable a la recuperación del metal. La facilidad con la cual el Au puede ser extraído está usualmente relacionada al tamaño de grano y a su manera de distribución dentro del mineral. En la mayoría de los casos, un porcentaje significativo de Au puede ocurrir en forma submicroscópica o en solución sólida con pirita, de manera que una molienda muy fina es necesaria para liberar el metal para la recuperación por lixiviación con cianuro. Tales minerales son llamados refractarios. En casos donde se realiza la liberación por molienda muy fina, consumos altos de cal y cianuro pueden ser experimentados debido a la presencia de minerales sulfurados, y esto puede resultar en una pobre recuperación del metal.

Los métodos de pre-oxidación para minerales refractarios y concentrados son comúnmente usados para mejorar la recuperación de metales preciosos. La tostación, por ejemplo, es un pre tratamiento para la cianuración. Remueve o elimina los constituyentes perjudiciales por oxidación y/o volatilización y libera el Au a partir de la pirita. En algunos casos, sin embargo, este método de pre-oxidación puede resultar en una recuperación muy pobre del metal, particularmente de Ag, debido a la fusión y formación de escoria y la formación de compuestos que consumen cianuro en la etapa subsecuente de recuperación del metal. Dificultades para cumplir con las regulaciones de contaminación ambiental también pueden ser encontradas.

La oxidación de minerales sulfurados por métodos biológicos, particularmente, a través de la acción de la bacteria *Thiobacillus Ferrooxidans* es bien conocida y es materia de un número de excelentes artículos al respecto. El rol de la lixiviación biológica en la solubilización de valores metálicos a partir de minerales sulfurados y su impacto sobre la recuperación de cobre a partir de minerales de bajo grado en botaderos y pilas en operaciones de lixiviación comercial es ahora ampliamente aceptado.

Los procesos de oxidación biológica están siendo evaluados para la extracción de metales de los concentrados. Así mismo han sido propuestos procesos en los cuales los metales no

deseados o contaminantes, tales como el As, Zn y Cd, son selectivamente removidos a través de la acción biológica antes de los procedimientos de extracción convencional.

Un interés importante ha sido mostrado en los procesos de lixiviación biológica para recuperar uranio por métodos de lixiviación en pila. En esta aplicación, el uranio es liberado a partir de minerales piríticos debido al ataque biológico de la pirita y a través de una subsecuente oxidación de U^{4+} a U^{6+} por la solución de sulfato férrico de forma bacterial.

En una manera similar los minerales sulfurados conteniendo metales preciosos, finamente diseminados, pueden ser atacados por la acción bacterial para liberar los valores metálicos, haciéndolos luego disponibles para métodos convencionales de recuperación. Este principio puede ser aplicado a tratamientos de minerales de baja ley en operaciones de lixiviación en pila o por oxidación rápida de concentrados de alto grado en procesos por agitación en tanques.

Se presenta a continuación los resultados de una investigación en laboratorio mediante pre-oxidación biológica de 3 concentrados de oro piríticos de dos fuentes, los cuales han reportado resultados no tan satisfactorios para las recuperaciones de Au por procedimientos convencionales de tostación-lixiviación. El trabajo es parte de un programa de investigación de la B.C. Reasearch para el desarrollo de procesos biológicos prácticos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Una muestra de concentrado de pirita de propiedad de Porgera Papúa, Nueva Guinea, suministrado por la Placer Development Limited, y dos muestras de concentrado de pirita de propiedad de Cinola Operating Company Limited, fueron usados en esta investigación.

TABLA 1
ANÁLISIS DE CONCENTRADOS DE PIRITA

Elementos	Porgera	Cinola Nº 1	Cinola Nº 2
Au g/t	13.6	29.6	15.0
Ag g/t	99.0	34.6	20.2
Fe%	28.5	10.1	12.8
S%	30.1	9.3	13.9
As%	0.40	0.06	0.15
Sb%	0.02	0.02	0.02
Zn%	8.3	-	-
C%	-	2.2	0.5
Insol. %	16.0	73.6	68.9
Hg ppm	-	29.0	15.0

La tabla 1 muestra los análisis químicos de los concentrados respectivos. El concentrado de Porgera tenía un tamaño de partículas que en un 80% pasó malla 325 (Tyler). Los concentrados de Cinolla # 1 y # 2 tenían un tamaño que pasaron malla 400 en un porcentaje de 93 y 48% respectivamente.

Los concentrados fueron lixiviados en laboratorio a una densidad de pulpa de 20% de sólidos, en tanques de 2 a 20 litros con bafles y agitados a 35°C con adición de aire enriquecido

con CO₂ (1%). Todas las pruebas fueron ajustadas a un pH estable de 2 con ácido sulfúrico antes de ser inoculadas con un cultivo de bacterias Thiobacillus Ferrooxidans previamente adaptadas a los concentrados respectivos y, originalmente, aisladas desde agua de mina. Las soluciones de lixiviación contenían también sales nutrientes libres de hierro para la bacteria. Una muestra del concentrado de Cinola fue también lixiviado en un tanque pachuca de 3.5 litros, para propósitos de comparación de la velocidad de oxidación.

Residuos de la biolixiviación del concentrado de Porgera para después someterlo a cianuración fueron obtenidos por separación de muestras desde la pulpa de una prueba de 20 litros a diferentes tiempos de lixiviación. También fueron obtenidas muestras de residuo final de las pruebas de 2 litros, después de haber alcanzado el grado requerido de oxidación de la pirita.

Una prueba adicional de biooxidación del concentrado de Porgera fue realizada efectuando un reemplazo continuo de solución de lixiviación. Con ello se permitió mantener un ambiente de biolixiviación más favorable para evitar el aumento de las concentraciones de Fe y ácido en la solución sobre valores deseados. Durante la lixiviación en laboratorio, la pulpa fue bombeada desde el tanque de lixiviación de 2 litros a una cámara de sedimentación externa. La solución clarificada fue removida del sedimentador, mientras que la solución fresca con nutrientes fue bombeada al tanque de lixiviación a la misma velocidad. Los sólidos sedimentados en la cámara fueron periódicamente retornados al tanque de lixiviación. Los residuos de la biolixiviación fueron enviados como queques húmedos para una lixiviación con cianuro. Muestras de residuos de las pruebas de lixiviación biológica de los concentrados de Cinola fueron obtenidas, siguiendo luego la neutralización parcial de pulpas de biolixiviación con cal a pH 1.8 – 2.0, cuando se alcanzó el grado de oxidación requerido. Los residuos neutralizados fueron luego sometidos a lixiviación con cianuro.

Las soluciones a partir de las pruebas de lixiviación fueron analizadas por absorción atómica y los sólidos fueron digeridos por métodos químicos húmedos antes de su análisis. Los análisis de Au y Ag fueron determinados por técnicas estándar de análisis al fuego. La oxidación de la pirita durante la biolixiviación fue determinada sobre la base de análisis de hierro en solución. Los valores de oxidación final fueron calculados en base a análisis de los residuos sólidos.

RESULTADO Y DISCUSIÓN

- CONCENTRADO DE PORGERA

Los resultados de las pruebas de biooxidación en 20 litros del concentrado de Porgera, Fig. 1, muestran que después de un período de adaptación inicial, típico de pruebas de biolixiviación en laboratorio, la oxidación de la pirita fue rápida a 0.38%/h. Aproximadamente a una oxidación de 60% las velocidades de lixiviación declinaron, probablemente, como resultado de una reducción en la viabilidad bacteriana. Ello, producto de un bajo pH, el cual alcanzó un valor de 0.5 y concentraciones de hierro férrico de 35 g/l en la solución de lixiviación. Aunque ha sido mostrado que la bacteria puede ser adaptada a valores bajos de pH, bacterias no adaptadas son mayormente viables en el rango de 1.8 – 2.4. La lixiviación fue restablecida por decantación de la solución y por reemplazo con solución nutriente fresca. La oxidación subsecuente de la pirita alcanzó el 84%.

Durante la biolixiviación muestras de pulpa fueron retiradas y los sólidos, después de ser filtrados y lavados, fueron sometidos a lixiviación con cianuro. Una cianuración directa de los concentrados, sin una previa biolixiviación, dio una recuperación de 24% de Au. La oxidación de la pirita por biolixiviación mejoró esta recuperación de Au, Fig. 2; así, con 84% de oxidación de la pirita, se aumentó a 81% la extracción de Au.

Está claro que un alto grado de oxidación biológica de la pirita puede ser lograda para este concentrado y esa oxidación libera el Au a partir del mineral, haciéndolo apropiado para la lixiviación con cianuro. Es necesario, sin embargo, para la viabilidad del proceso, lograr una velocidad rápida de oxidación de la pirita hasta valores altos de oxidación. Se puede ver, entonces, que a partir de resultados con un 20% de sólidos en una operación continua, el estado estable de pH y la concentración de Fe en la solución, suministrarían una condición favorable para la viabilidad óptima de la bacteria, así como para velocidades altas de lixiviación.

El problema de la disminución de las velocidades de lixiviación, fue vencido por la lixiviación de un concentrado de Porgera en un tanque de 2 litros equipado con un sistema de reemplazo continuo de solución. Esto permitió un 83% de oxidación de la pirita logrado sin una disminución en la velocidad de oxidación, Fig. 3. Cuando el grado de oxidación de la pirita en laboratorio ha alcanzado aproximadamente 25% para una concentración en solución de 15 g/l de Fe y un pH de 0.95, el reemplazo o cambio de solución fue iniciado y continuó la lixiviación a una velocidad de 18 ml/h.

Una concentración de Fe de 13 a 15 g/l y un pH estable de, aproximadamente, 1.0 fueron mantenidos para el resto de la prueba. La velocidad de oxidación resultante de 0.26%/h fue, sin embargo, no tan alto como lo logrado en el tanque de lixiviación de 20 litros. Probablemente esto fue debido a la agitación superior, a las características de aireación del sistema y a un pH todavía tan bajo para la actividad biológica óptima. La recuperación de Au en cianuración del residuo de biolixiviación fue de 77.9%.

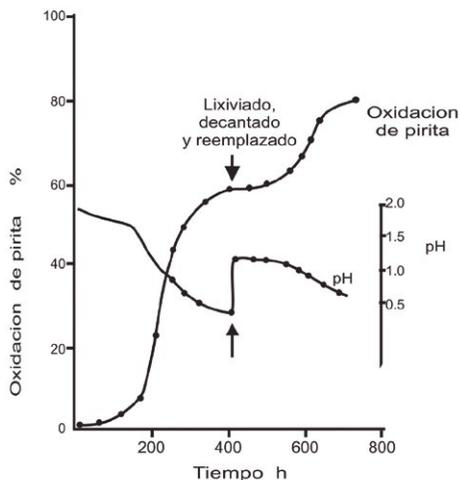


Fig. 1. Biolixiviación de concentrado de Porgera

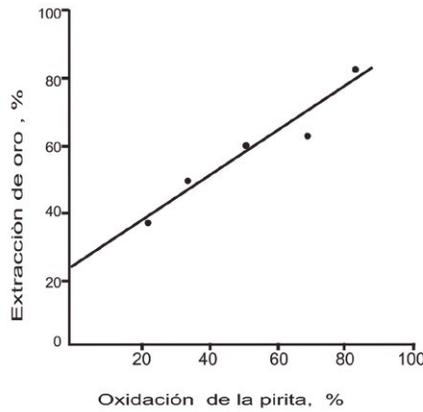


Fig. 2. Efecto de la oxidación biológica de la pirita sobre la recuperación de oro a partir del concentrado de Porgera.

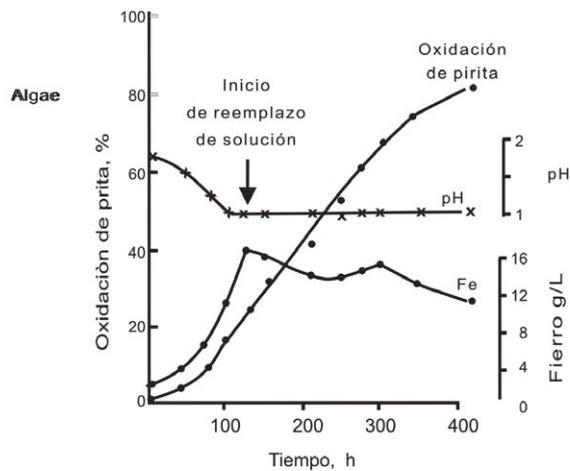


Fig. 3. Biolixiviación de concentrado de Porgera con reemplazo continuo de solución.

- CONCENTRADOS DE CINOLA

El concentrado # 1 de Cinola fue muy dócil a la oxidación biológica, produciendo 80.7% de oxidación de la pirita en un tiempo total de lixiviación de 6 días. La velocidad de oxidación no fue calculada porque el tiempo de lixiviación total incluye un periodo de adaptación de duración no determinada en el comienzo de la lixiviación, pero se estimó que es el orden de 1% / h. El pH decayó de un valor inicial de 2 a 1 al final de la prueba.

Además de la oxidación de la pirita, la biolixiviación también solubilizó arsénico (57.8%) y antimonio (36.6%). La solución final de lixiviación después de un tratamiento con cal a pH

= 2 ensayó 11.7 g/l de Fe, 121 mg/l de As y 1.5 mg/l de Sb. Fue estimado que 26% de Fe lixiviado precipitó durante la neutralización parcial a pH = 2.

Altos grados de oxidación fueron también logrados para el concentrado de Cinola #2 en tanques agitados (87.9%) y pachuca (86.8%). La velocidad de oxidación de 0.75%/h obtenido en tanque agitado fue, sin embargo, considerablemente mayor que el 0.29%/h obtenido en la pachuca. Esto indica que la velocidad de transferencia de oxígeno en el sistema tanque agitado de lixiviación es superior y que este sistema de lixiviación puede ser requerido para aplicaciones comerciales, donde los tiempos de retención tienen un efecto crítico sobre la economía.

Los resultados de las pruebas de lixiviación con cianuro, realizados sobre muestras de concentrado de Cinola y correspondiendo a los residuos de biolixiviación (Tabla 2), muestran; en todos los casos, que las extracciones del Au y Ag fueron incrementadas significativamente después de una biolixiviación sobre 90% y 98% respectivamente. Comparado con valores típicos alrededor de 60 y 85% respectivamente por cianuración directa del concentrado.

Es importante notar que la buena oxidación de la pirita y la subsecuente recuperación alta del metal precioso fueron logrados desde ambos concentrados, aunque el concentrado #2 fue significativamente más grueso en tamaño de partícula. La remolienda de los concentrados, por consiguiente, parece no ser necesaria para la alta oxidación total. El tamaño de partícula puede, sin embargo, afectar la velocidad en la cual el proceso de oxidación tiene lugar.

- CONCLUSIONES

Los resultados de esta investigación, han mostrado que un alto grado de oxidación de concentrados piríticos refractarios puede ser logrado por una lixiviación biológica y que este método de pre-oxidación puede aumentar la subsecuente recuperación de metales preciosos en la lixiviación con cianuro. En el caso del concentrado de Portera, la recuperación de Au fue proporcional al grado de oxidación biológica. De tal manera, la recuperación de Au de 81% fue lograda a una oxidación de la pirita del 87% comparado con 24% de recuperación de Au por cianuración directa del concentrado. Para los concentrados de Cinola, recuperaciones de Au y Ag mayores a 90 a 98% fueron logrados siguiendo la oxidación biológica de la pirita de 80 a 98%. La cianuración directa de los concentrados, reportaron recuperaciones de Au y Ag de 60 a 78% y 80 a 86% respectivamente.

Para concentrados que tienen un alto contenido de pirita, la rápida lixiviación biológica hasta un alto grado de oxidación es posible a alta densidad de pulpa, solo si se efectúa una sangría (beed-off) a pH bajo. En este estudio un sistema de reemplazo continuo de la solución tuvo éxito durante la lixiviación del concentrado de Portera, permitiendo una buena velocidad de lixiviación que se mantuvo hasta 83% de oxidación de la pirita. La velocidad de oxidación de la pirita de una muestra de concentrado de Cinola fue, considerablemente, más alto en un tanque de lixiviación agitado que en un tanque pachuca. Esto es debido a la transferencia superior de oxígeno en el sistema de tanque agitado.

La Fig. 4, muestra un flow-shett esquemático de un posible circuito de recuperación de metal precioso incorporando pre-oxidación biológica. Siguiendo a las etapas de chancado y molienda se incluye una opción para recuperar las partículas de Au libre por concentración gravimétrica. La flotación es usada para obtener un concentrado mejorado en su contenido de sulfuro. El concentrado entonces es oxidado para liberar los metales preciosos atrapados en los minerales sulfurados en un sistema de biolixiviación continuo. El residuo lixiviado, después de la separación de las soluciones, es repulpado y neutralizado con cal antes de la cianuración para recuperar metales preciosos. El lixiviante ácido es neutralizado con cal y el hierro lixiviado es precipitado. Si el concentrado contiene cantidades significativas de minerales sulfurados no ferrosos, éstos pueden ser oxidados en la biolixiviación y sus valores metálicos recuperados de la solución de lixiviación. El consumo de cal para la remoción de hierro y cianuración puede ser alto; pero el consumo de cianuro puede ser reducido durante la cianuración, debido a la solubilización y remoción de los constituyentes consumidores de cianuro del concentrado.

TABLA 2

RECUPERACIÓN DE METALES PRECIOSOS DE LOS CONCENTRADOS DE CINOLA Y DE LOS RESIDUOS DE BIOLIXIVIACIÓN					
MUESTRA	OXIDACIÓN DE PIRITA (%)	ANÁLISIS DE RESIDUOS DE CIANURACIÓN (g/t)		EXTRACCIÓN EN %	
		Au	Ag	Au	Ag
		Concentrado N° 1			
Cabeza conc.	0	---	---	60.78*	80.86*
Residuo de biolix.	80.7	1.5	<0.3	91.0	+99
Concentrado N° 2					
Cabeza conc.	0	5.8	2.7	60.6	86.1
Residuo tanque agit.	87.9	0.7	<0.3	93.9	+98
Residuo Pachuca	86.8	0.9	<0.3	90.9	+98

* Rango típico de extracción del concentrado cabeza

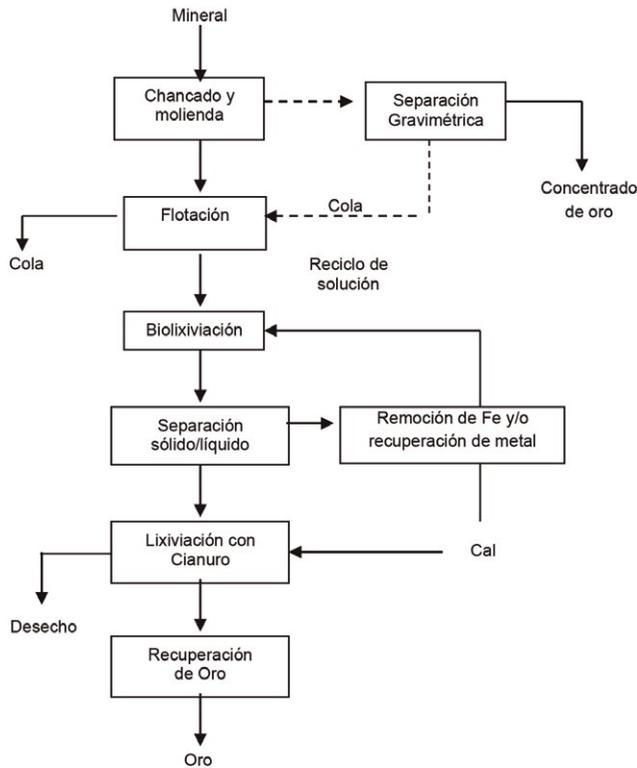


Fig. 4. Diagrama de flujo de recuperación de oro incorporando pre-oxidación biológica.

Este estudio ha investigado el concepto de pre tratamiento biológico para aumentar la recuperación de metales preciosos a partir de concentrados piríticos refractarios. Los principios pueden también ser aplicados a otros minerales sulfurados conteniendo metales preciosos, tales como arsenopirita. Este, frecuentemente, exhibe mayor reactividad en biolixiviación que la pirita. El método de pre-oxidación biológica es también comúnmente evaluado para la recuperación de Au y Ag de minerales de baja ley y colas mediante lixiviación en pilas o botaderos.

3. INCREMENTO DE RECUPERACIÓN DE ORO MEDIANTE OXIDACIÓN BACTERIANA

Hace muchos años, la compañía Gencor de Sud África ha venido trabajando en la oxidación bacteriana de minerales refractarios de oro. En Fairview, la planta llamada BIOX alcanza más de 95% de recuperación. La mina Fairview, situada cerca de la ciudad de Barberton en el este de Sudáfrica, opera bajo el nombre de Barberton Mines Ltd, el mismo que es una propiedad subsidiaria de la General Mining Union Corporation (Gencor). La mina ha estado operando desde 1912, y la actual planta metalúrgica fue iniciada en 1955. La mina es una de las 4 principales minas de producción de oro de Barberton.

Estructuralmente, la mina está situada al lado de una falla con una inclinación a 50°, la cual separa dos sinclinales mayores; el sinclinal Eureka al norte y el sinclinal Ulundi al sur. Dos tipos distintos de minerales ocurren dentro de una zona de 500 metros sobre el lado de la falla. El mineral sulfuroso refractario ocurre en el sinclinal Ulundi, mientras que el cuarzo libre ocurre en el sinclinal Eureka.

La mineralización sulfurosa refractaria constituye el bulk de las reservas de mineral probado. Los minerales sulfurados principales son pirita y arsenopirita, con trazas de chalcopirita, esfalerita, estibina, galena, pirrotita y pentlandita. El oro ocurre como unas partículas submicroscópicas contenidas en los granos de pirita y arsenopirita. Datos publicados en 1960 y basados sobre técnicas microscópicas convencionales, indicaron que algo de 50% del oro estuvo incluido en la pirita y 20% en la arsenopirita, con 30% de oro libre.

Sin embargo, con el advenimiento de las técnicas sofisticadas (microscopio electrónico de barrido), ahora hay evidencia a mostrar que la mayor parte del oro está debajo del rango de microscopios normales (es decir, menos que 0.2 micrones) y está predominantemente incluido en la arsenopirita. No es extraño, entonces, saber que la recuperación de oro por técnicas convencionales alcanza sólo a 36%.

PLANTA METALÚRGICA DE FAIRVIEW

Las operaciones metalúrgicas en Fairview, comprenden una planta típica de procesamiento en oro refractario que trata el mineral del cuerpo principal. Una segunda planta de tratamiento de minerales cuarcíticos, una planta de tratamiento de residuos o relaves y una planta de refinación de arsénico.

El mineral de mina contiene aproximadamente 8 g/t de oro, 1.3% de azufre y 0.5% de trióxido de arsénico. La flotación convencional de sulfuros es usada para producir un concentrado conteniendo 145 g/t de oro, 29% de azufre y 8% de As_2O_3 . El concentrado de la flotación era tostado en dos etapas, en tostadores Edwards para remover el azufre y arsénico; y la calcina resultante fue tratada en una planta de cianuración convencional.

Los tostadores Edwards han estado en operación durante casi 34 años y han llegado a ser obsoletos. Aunque todavía con eficiencia metalúrgica, los costos de mantenimiento son altos, y la polución de la atmósfera por el dióxido de azufre es una causa de preocupación.

La necesidad de reemplazar los tostadores fue puesto de manifiesto. Un número de opciones de procesos fueron investigadas, siendo los principales, la tostación fluo/sólidos, la oxidación a presión y la oxidación bacteriana. Se encontró que la oxidación bacteriana fue el más favorable y fue seleccionado por la Gencor para intensificar su programa de desarrollo en esta área.

Este programa intensificado ha culminado con la implementación de una planta para tratar el 40% de la producción de la Fairview. Esta planta ha aliviado la carga a los tostadores que ya estaban deteriorados extendiendo así su vida.

INVESTIGACIÓN BACTERIAL

La bacteria encontrada en la oxidación de sulfuros metálicos es el *Thiobacillus Ferrooxidans*. Oxida hierro y azufre bajo condiciones ácidas. Crece rápidamente sobre pirita, arsenopirita y chalcopirita, por mencionar unas cuantas fuentes de mineral apropiados para el desarrollo bacterial.

Aunque la idea de que la bacteria ataca a los minerales sulfurados es relativamente nueva, sus actividades oxidativas no lo son, así la extracción de metal en forma natural a partir de minerales ha estado ocurriendo durante siglos.

Observaciones efectuadas hace muchos años, describieron la presencia de cobre en el drenaje de aguas de mina. El registro más antiguo de recuperación de cobre fue en 1870 en Río Tinto en una mina de España. Por 1900, la lixiviación en botaderos para la recuperación de cobre fue practicada en esa localidad y, aproximadamente 20 años después, en un número de compañías mineras en los Estados Unidos.

Originalmente, la lixiviación en botadero se consideró que ocurría solo por acción química, pero en 1950 fue demostrado que la bacteria estuvo incluida en dicho proceso. Los investigadores, Colmer y Hinckle, mostraron que el ácido y hierro contenidos en la solución de drenaje de mina de carbón fue el resultado de la acción bacterial sobre los sulfuros de hierro en las corrientes de carbón. Ellos llamaron a la bacteria, *Thiobacillus Ferrooxidans*.

También a inicios de 1950, en Canadá en la mina Denison y en Sud África en la West Rand Consolidated Mines de la Gencor (WRCM), se encontró que el *Thiobacillus Ferrooxidans* fue el catalizador que originaba un agua de mina excesivamente ácida, el cual a la vez disolvía uranio. En realidad, inicialmente, el 30% de la producción de uranio de la WRCM fue obtenido directamente a partir del agua de mina ácida. La investigación metalúrgica de la Gencor fue centrada en la WRCM y, consecuentemente, su interés en la biotecnología fue iniciado a comienzos de 1960.

La producción de uranio fue la fuerza de avance en esos días. Una planta en la mina de oro de Buffelsfontein, también dentro del grupo Gencor, fue diseñada para oxidar hierro ferroso, e implementada en 1978.

A fines de 1970, E. Livesay – Goldblatt, gerente de Investigación de la Gencor, inició la investigación pionera e innovativa en el uso de la oxidación bacterial de minerales refractarios de oro antes de la cianuración. Por otra parte, estudios acerca de la técnica de cultivos del *Thiobacillus Ferrooxidans* fue efectuado. Siguiendo la decisión de la Gencor para intensificar su investigación, una planta piloto fue diseñada en 1984 para tratar en Fairview un concentrado de flotación a una velocidad de aproximadamente 750 kg/día. Solamente una experimentación de esta planta por espacio de 2 años fue necesaria para tomar la decisión de construir la planta a escala industrial en Fairview. Al mismo tiempo, una planta piloto más nueva fue diseñada y sometida a un proceso de investigación en la Gencor con el propósito inicial de operar en paralelo con la planta Fairview y optimizar las condiciones del proceso.

Los cultivos de *Thiobacillus Ferrooxidans*, fueron desarrollados en la Gencor en forma continua sobre minerales arsenicales durante 15 años. Esto ha conducido a que el cultivo sea modificado y adaptado, así la bacteria llegó a ser más tolerante al arsénico en solución. Así como también llegó a tener mayor cinética; pues es tolerante a concentraciones de arsénico de hasta 13 g/l.

Se sabe que otra bacteria aparte del *Thiobacillus Ferrooxidans* participa en la oxidación de sulfuros metálicos. Ellos y el *Thiobacillus Ferrooxidans* pueden ser considerados entre las varias formas de vida sobre el planeta. La bacteria obtiene energía para sus procesos vitales de la oxidación de sulfuros inorgánicos insolubles o el hierro ferroso. Ellos requieren un ambiente extremadamente ácido y no son afectados por concentraciones altas de la mayoría de metales. Esto condujo a 2 importantes consecuencias. Una es la falta de patogenicidad: la bacteria no puede causar enfermedad porque ellos crecen sobre metales inorgánicos, y la otra consecuencia es que hay una falta de contaminantes (oportunistica bacteria) para deteriorar el proceso. Las primeras pruebas a escala de banco sobre un concentrado de Fairview indicaron que un período de 16 días de oxidación fue requerido para una suficiente liberación del oro para lograr una extracción de 97%.

En estas pruebas, una pequeña cantidad de cultivos de bacteria fue alimentada a un vaso, conteniendo mineral y la pulpa fue calentada a la temperatura óptima. Hay una fase inicial “muerta” antes de la oxidación, luego de ello la población del cultivo comienza a crecer, y este período es muy significativo en el tiempo de oxidación total. Por esta razón, una planta piloto continua fue construida. Esta planta a operado durante dos años, durante el cual suficiente confianza fue logrado en el proceso para decidir la construcción de una planta en Fairview. Esta planta piloto condujo a las siguientes conclusiones:

- Con la adaptación de la bacteria y optimización de las variables del proceso, el tiempo de residencia podría ser reducido a como 4 días para dar una extracción similar de oro.
- El proceso es simple para operar con las variables claves de control: temperatura, pH, oxígeno.
- Las bacterias son extremadamente resistentes y pueden soportar contratiempos normalmente experimentados en operaciones de planta industrial.
- La ingeniería es significativamente menos sofisticada que para una lixiviación a presión o tostación.

La clave de la exitosa operación de la planta piloto, es el proceso continuo de “selección natural” de la bacteria o la mutación.

La planta de oxidación bacteriana de Fairview, denominada BIOX, fue diseñada usando el mismo diagrama de flujo y los parámetros de operación de la planta piloto. La planta fue diseñada para tratar 10 toneladas por día de un concentrado de flotación.

La planta BIOX fue iniciada con éxito en Octubre de 1986. Está tratando 40% del concentrado de flotación producido, recuperando más de 95% del oro. La eficiencia de la planta es lograda por buen control de los parámetros de operación de temperaturas, velocidad de alimentación, suministro de aire (oxígeno) y pH.

La operación de la planta ha confirmado que las bacterias son robustas, y pueden resistir y vencer cambios repentinos en las condiciones de operación. Se ha notado que bajo condiciones adversas la bacteria llega a ser inactiva; pero revive tan pronto como las condiciones vuelven a la normalidad.

La neutralización de soluciones de bajo pH puede ser llevada a cabo con efectividad. El arsénico es precipitado como arsenato férrico estable. Un eficiente acondicionamiento de la pulpa oxidada a un pH alto antes de la cianuración es vital. La operación de la planta Carbón en Pulpa (CIP) ha sido satisfactoria, y no se ha detectado ensuciamiento del carbón debido a los residuos bacteriales.

Los 18 meses de operación de la planta BIOX en Fairview ha confirmado que el proceso es viable. Los costos de capital son algo de 20% menores que la tostación y 40% menos que la oxidación a presión.

Aunque los costos de operación favorecen levemente a la tostación, la recuperación de oro con el BIOX es, en el caso de Fairview, 5% mayor. Juntamente con su simplicidad de operación, su alta eficiencia y aceptación ambiental, el proceso BIOX ha sido preferido para mejorar la planta Fairview.

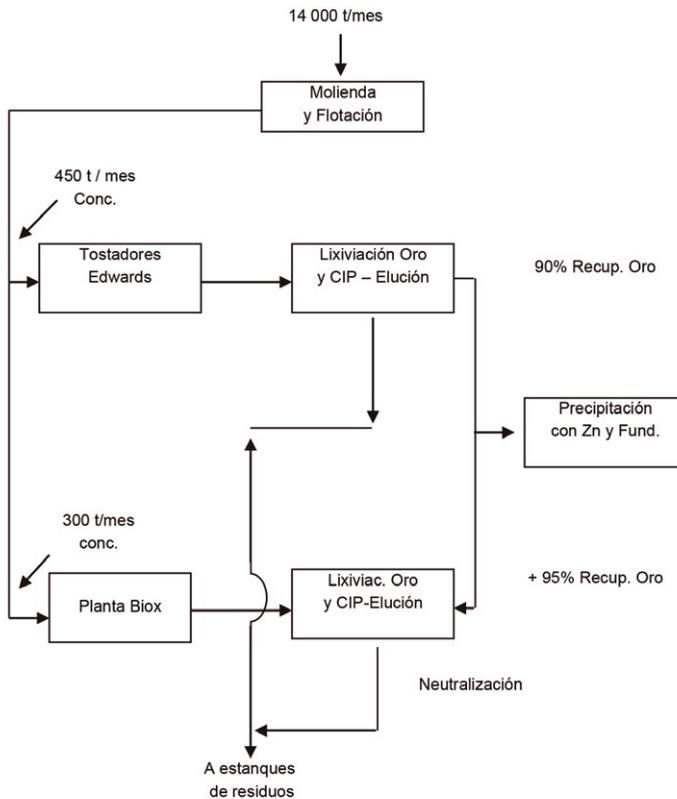


Fig. 5. Diagrama de flujo que incluye la lixiviación bacteriana en el tratamiento de concentrados en la Fairview.

4. BIOOXIDACIÓN DE RESIDUOS DE PIRITA DE ORO CON BACTERIAS ADAPTADAS

Muchos de los depósitos de oro y plata están a menudo asociados con minerales sulfurados, especialmente pirita. Los metales preciosos en tales minerales se encuentran frecuentemente como partículas muy finamente diseminadas en el interior de los cristales de sulfuro. El encapsulamiento de las partículas de metal precioso de esta manera hacen su extracción muy difícil. Debido a que estos metales son inaccesibles a las soluciones de lixiviación, tales minerales son conocidos como minerales refractarios, y muchos de los metales preciosos son perdidos en las colas o residuos.

Varios trabajos han sido realizados para mejorar la recuperación de los metales preciosos a partir de minerales refractarios, pero ninguno fue realizado sobre colas (residuos) de sulfuro aurífero. Procesos de tratamiento posibles para tales minerales son limitados y son costosos. Para lograr una recuperación satisfactoria de los metales preciosos, es necesario primero romper los cristales del sulfuro para liberarlos, antes de aplicar algún tratamiento convencional. Por ejemplo, la tostación ha sido usada en algunos casos como una etapa de pre-oxidación antes de la cianuración. Sin embargo, las regulaciones de control de la polución y la fusión de la plata; los cuales forman escorias; hacen a la tostación no atractiva. Una molienda a tamaño de partícula fina ayuda la liberación de los metales preciosos, pero todavía da recuperación insatisfactoria y conduce al consumo alto de reactivos en los procesos de extracción a causa del incremento del área de superficie. Como el tamaño de partícula de los metales preciosos en el interior de la matriz sulfurosa puede estar en el rango desde unos cuantos micrones a submicrones, la molienda llega a ser costosa y una ruta no atractiva.

Una alternativa para el tratamiento de residuos y minerales refractarios es la biolixiviación seguida por cianuración. La biolixiviación disuelve la matriz del sulfuro. Así, expone los metales preciosos encapsulados a la solución de lixiviación. Varios investigadores han preferido el uso de la bacteria *Thiobacillus Ferrooxidans* para la oxidación de los sulfuros antes de la lixiviación con soluciones de Cianuro. La biolixiviación no es costosa, pero también es un proceso lento. Afortunadamente, fue observado que la adaptación de los microorganismos sobre los sustratos de mineral aumentó significativamente la velocidad de la actividad bacteriana. Además, Laurence y Bruynesteyn encontraron que el reemplazo continuo de la solución durante el proceso de biolixiviación incrementó la velocidad de biooxidación del sulfuro.

En el presente estudio, una muestra de residuos con alto contenido de pirita fue concentrada por flotación, y luego biolixiviado con una cepa adaptada de *Thiobacillus Ferrooxidans* antes de la extracción de oro y plata por cianuración.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los residuos fueron obtenidos después de la separación de concentrados plomo-zinc por flotación. Aproximadamente un 20% de los contenidos de oro y plata del mineral fueron encontrados en estos residuos.

TABLA 1

ANÁLISIS DE LOS RESIDUOS CON ALTA PIRITA				
Onz/t		Fe	Pb	Zn
Au	Ag	%	%	%
0.022	0.54	17.8	0.45	0.35

La tabla 1, presenta el análisis típico elemental de la muestra de residuo que fue determinado por métodos de análisis estándar.

FLOTACIÓN DE PIRITA DESDE LOS RESIDUOS

- ADAPTACIÓN BACTERIAL

Una cepa de Thiobacillus Ferrooxidans (TFI-35) que fue adaptada durante 12 semanas sobre residuos con alta pirita, fue usada para el tratamiento conteniendo nutrientes del concentrado pirítico obtenido durante 3, 7, 14, 21 y 28 días. La muestra bacterial fue primero activada y desarrollada durante 10 días en una solución. Las bacterias activadas fueron separadas desde la pulpa y recultivadas en una pulpa nueva cada 4 semanas para proveer de superficies frescas para la actividad bacterial y reducir los niveles de especies tóxicas.

Al final del período de adaptación, las bacterias fueron separadas desde la pulpa y usadas para las pruebas de biolixiviación. La concentración de las bacterias en la solución fue de 10^{10} células/ml.

PROCEDIMIENTO DE LAS PRUEBAS DE BIOLIXIVIACIÓN

Pulpas de 20% de sólidos fueron preparadas a partir de un concentrado de pirita a malla-200 (después de flotación) y fueron inoculadas con solución de bacterias adaptadas al 5% (v/v). Las pruebas de biolixiviación fueron llevadas a cabo en frascos erlenmeyer de 250 ml cada uno conteniendo una pulpa de 220 ml. Estas fueron aireadas, y burbujeadas a una velocidad de flujo de aire de 1 l/min, y fueron continuamente agitadas con un agitador magnético mientras la temperatura fue conservada en 30°C. Las pruebas de biolixiviación fueron iniciadas a pH = 2.0. El pH disminuyó durante las pruebas, pero no a menos que 1. El reemplazo parcial de la solución de lixiviación con agua destilada fue efectuado por decantación a la velocidad de 25% de volumen por día; es decir, como 55 ml /frasco/día. El agua destilada fue adicionada a la solución de lixiviación para compensar por la solución reemplazada y de evaporación. Solo una re-inoculación parcial con una solución bacterial adaptada de 1% (v/v) cada tres días fue necesaria para compensar la pérdida de bacterias.

Se tomaron muestras a partir de las soluciones de lixiviación y fueron analizadas para determinar los metales disueltos. Al final de las pruebas de biolixiviación, los residuos fueron colectados, secados y pesados antes de usar para la lixiviación con cianuro.

- PROCEDIMIENTO DE LIXIVIACIÓN CON CIANURO

Los residuos de las pruebas de biolixiviación fueron tratados por cianuración estándar para la extracción de oro y plata. Para las pruebas de cianuración, pulpas conteniendo 20% de sólidos fueron tratadas durante 48 horas a pH de 11 – 11.5 con solución de cianuro. La solución contenía 18 lb/t de cal y 30 lb/t de NaCN. Al final de las pruebas, las pulpas fueron filtradas y la solución filtrada fue usada para la determinación de los contenidos de oro y plata por absorción atómica.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

- FLOTACIÓN DE PIRITA A PARTIR DE LOS RESIDUOS

Los residuos, tal como se recibió, fueron concentrados por flotación y los resultados de estas pruebas son mostrados en la tabla 2. Los reactivos de flotación fueron usados en exceso al de una práctica normal para asegurar una máxima recuperación de los metales preciosos de los sulfuros. Los resultados de la tabla 2 indican que una recuperación muy alta fue lograda

TABLA 2

Productos	BALANCE DE MATERIA PARA LA CONCENTRACIÓN DE RESIDUOS DE ORO POR FLOTACIÓN										
	% en Peso	Análisis					Distribución (%)				
		Onz/t	FeS ₂	PbS	ZnS	Au	Ag	FeS ₂	PbS	ZnS	
Concentrado	42.5	Au 0.05	Ag 1.24	% 82.7	% 1.05	% 1.04	96.8	92.4	92.6	89.7	85.7
Residuos	57.2	-	-	4.94	0.12	0.13	3.2	7.6	7.4	10.3	14.3
Alimento	100.0	0.022	0.54	38.2	0.52	0.52	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

- BIOLIXIVIACIÓN DEL CONCENTRADO DE PIRITA

El concentrado fue tratado de forma bacteriana usando Thiobacillus Ferrooxidans adaptado durante 12 semanas. El tratamiento bacteriano fue llevado a cabo durante 3, 7, 14, 21 y 28 días. Durante las pruebas de biolixiviación, un 25% en volumen de las soluciones de lixiviación fueron reemplazadas diariamente con agua destilada por decantación de solución, y cada tres días las soluciones de lixiviación fueron re-inoculadas con 1% en volumen de bacterias adaptadas para compensar las pérdidas.

- CINÉTICA DE LA BIOLIXIVIACIÓN DE PIRITA

La Fig. 6 muestra la velocidad de oxidación de la pirita a partir de la disolución de hierro durante varios períodos de biolixiviación. También muestra el cambio en el grado de biooxidación de la pirita durante las pruebas de biolixiviación. A partir de

la Fig. 6, se ve claramente que no hubo el período “Lag” (muerto) inicial. Esto podría ser debido a la adaptación de la bacteria al substrato de residuos por 12 semanas antes de su uso en la biolixiviación. La biolixiviación de la pirita fue incrementada con el tiempo y alcanzó 98% al final del período de prueba de 28 días.

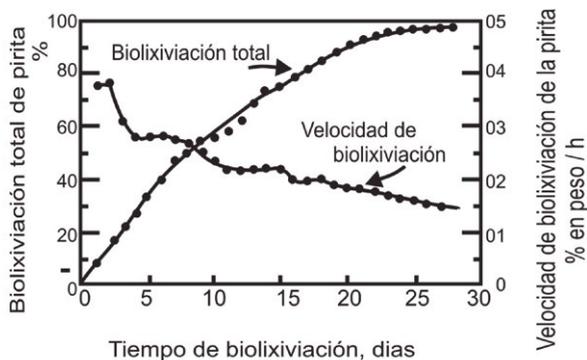


Fig. 6. Comportamiento de la velocidad de biolixiviación de la pirita y el grado de oxidación de la pirita durante las pruebas de biolixiviación

La biolixiviación de la pirita comenzó a una alta velocidad (0.38%/h) durante los 2 primeros días, porque todas las condiciones fueron apropiadas para la actividad bacterial. Es decir, los cultivos fueron adaptados en el mismo tipo de residuos, el contenido de hierro en la solución fue bajo, el pH fue de 2.0 y hubo abundante superficie de pirita. Asimismo, la aireación, agitación y las condiciones de temperatura fueron adecuadas. Sin embargo, la velocidad de oxidación de la pirita gradualmente disminuyó. La velocidad mínima de oxidación fue de 0.15%/h después de 27 días de lixiviación. La disminución en la velocidad de oxidación fue un resultado de la reducción en el área de superficie disponible, y la masa de la pirita residual, se dio de acuerdo a como la pirita fue progresivamente disuelta en solución. Es interesante notar que la velocidad de oxidación (lixiviación) de la pirita cambió de una manera prudente con el tiempo de biolixiviación.

El cambio en la concentración de hierro soluble con el tiempo de lixiviación es mostrado en la Fig. 7. El contenido de hierro en la solución de lixiviación aumentó fuertemente con el tiempo y alcanzó un máximo de 17.3 g/l en el 7^{vo} día. De allí en adelante, la concentración de hierro declinó gradualmente con el tiempo de lixiviación y alcanzó 2.9 g/l al final de los 28 días de período de prueba. El aumento inicial de la concentración de hierro fue debido a que la velocidad de disolución de hierro era mayor que la velocidad de remoción de hierro; debido al reemplazo parcial de solución realizada diariamente. Resultó, así, una total disminución en la concentración de hierro con el tiempo. La concentración máxima de hierro (17.3 g/l) correspondió a una oxidación de la pirita de 47%, mientras la concentración más baja de hierro (2.9 g/l) correspondió a una mayor oxidación de la pirita (98%).

- COMPORTAMIENTO DEL pH

La Fig. 8 muestra el cambio del pH durante el período de biolixiviación. El pH disminuyó con el tiempo como resultado de la actividad bacteriana, hasta que alcanzó a 1.20 después de 7 días y permaneció cerca al mismo nivel hasta el final de la prueba. Esto podría ser debido a la condición estable de la actividad bacteriana; es decir, producción de H_2SO_4 como en la siguiente reacción y reemplazo parcial de la solución con agua.



- BIOLIXIVIACIÓN DE PLOMO, ZINC, ORO Y PLATA

El análisis de la solución de lixiviación al final de los 28 días mostró que el 99% de sulfuro de zinc fue disuelto, mientras que en el caso del sulfuro de plomo fue de 20%. Se sabe que el PbS puede ser oxidado por la bacteria a $PbSO_4$, la cual es sólo levemente soluble en la solución de lixiviación. La solubilidad del sulfato de plomo está limitada por las condiciones de la solución de lixiviación. La disolución de plomo obtenida en este trabajo, fue considerablemente más alta que la reportada en la literatura. Ello, porque el reemplazo parcial diario de la solución permitió más disolución de $PbSO_4$.

Análisis de muestras de solución tomadas durante y después de las pruebas de biolixiviación mostraron cantidades no medibles de oro y plata en las soluciones de lixiviación.

También se efectuó un experimento para investigar la capacidad del *Thiobacillus Ferrooxidans* para disolver oro desde una muestra de polvo de oro, bajo las mismas condiciones de prueba usadas en este trabajo. Los resultados mostraron que no hubo disolución de oro después de 28 días de biolixiviación.

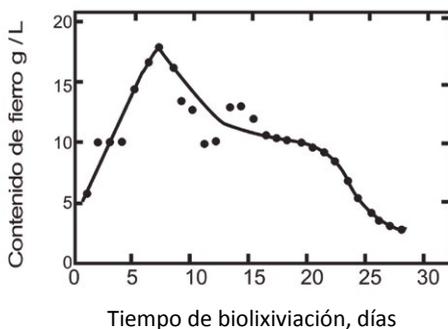


Fig. 7. Contenido de hierro soluble en la solución de lixiviación durante las pruebas de biolixiviación.

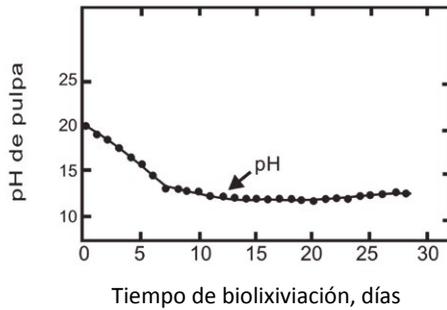


Fig. 8. Comportamiento del pH con el tiempo de biolixiviación.

- EXTRACCIÓN DE ORO Y PLATA A PARTIR DE RESIDUOS DE BIOLIXIVIACIÓN POR CIANURACIÓN

Cuando las pruebas de biolixiviación fueron concluidas, las soluciones de lixiviación fueron filtradas y los residuos fueron lavados, secados y pesados. Los residuos obtenidos fueron luego tratados por cianuración durante 48 horas para extraer el oro y plata.

La Fig. 9 muestra el efecto del tiempo de biolixiviación sobre la extracción de oro y plata por cianuración. En la Fig. 9 se ve que la mayor parte del oro y plata (89 y 94% respectivamente) fue extraído a partir de un residuo de 14 días de biolixiviación. Para los casos de los residuos de lixiviación de 28 días, la extracción de oro y plata alcanzó 95 y 98%, respectivamente. Los resultados mostraron que la biolixiviación aumentó marcadamente la recuperación de oro y plata comparado con una cianuración directa del concentrado de pirita sin biolixiviación. En la cianuración directa se alcanzó sólo 32 y 48% de recuperación de oro y plata respectivamente.

La Fig. 10 muestra la relación entre el grado de biooxidación de la pirita y la extracción de oro y plata por cianuración. A partir de esta figura se aprecia que para 70% de oxidación de pirita la mayor parte de oro y plata (85% oro y 90% plata) puede ser extraída por cianuración, mientras que para 98% de biooxidación de pirita, (95% de oro y 98.6% de plata) puede ser extraída por cianuración. La Fig. 11 muestra un diagrama de flujo de aplicación práctica de la extracción de metales preciosos a partir de los residuos. Se puede ver que el tratamiento bacteriano de este concentrado tomó un periodo relativamente largo, a pesar de la alta actividad bacteriana. Esto podría ser debido al alto contenido de pirita de este concentrado (82%) y a las condiciones menos óptimas de mezcla y transferencias de masa de estos experimentos.

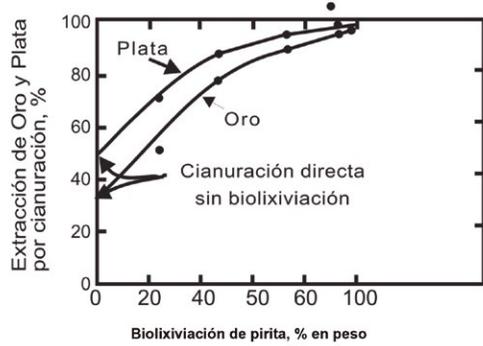


Fig. 9. Efecto del tiempo de biolixiviación sobre la recuperación de Oro y Plata por Cianuración.

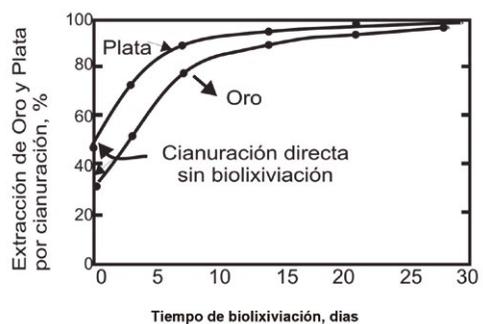


Fig. 10. Relación entre la biooxidación de la pirita y la extracción de oro y plata por Cianuración

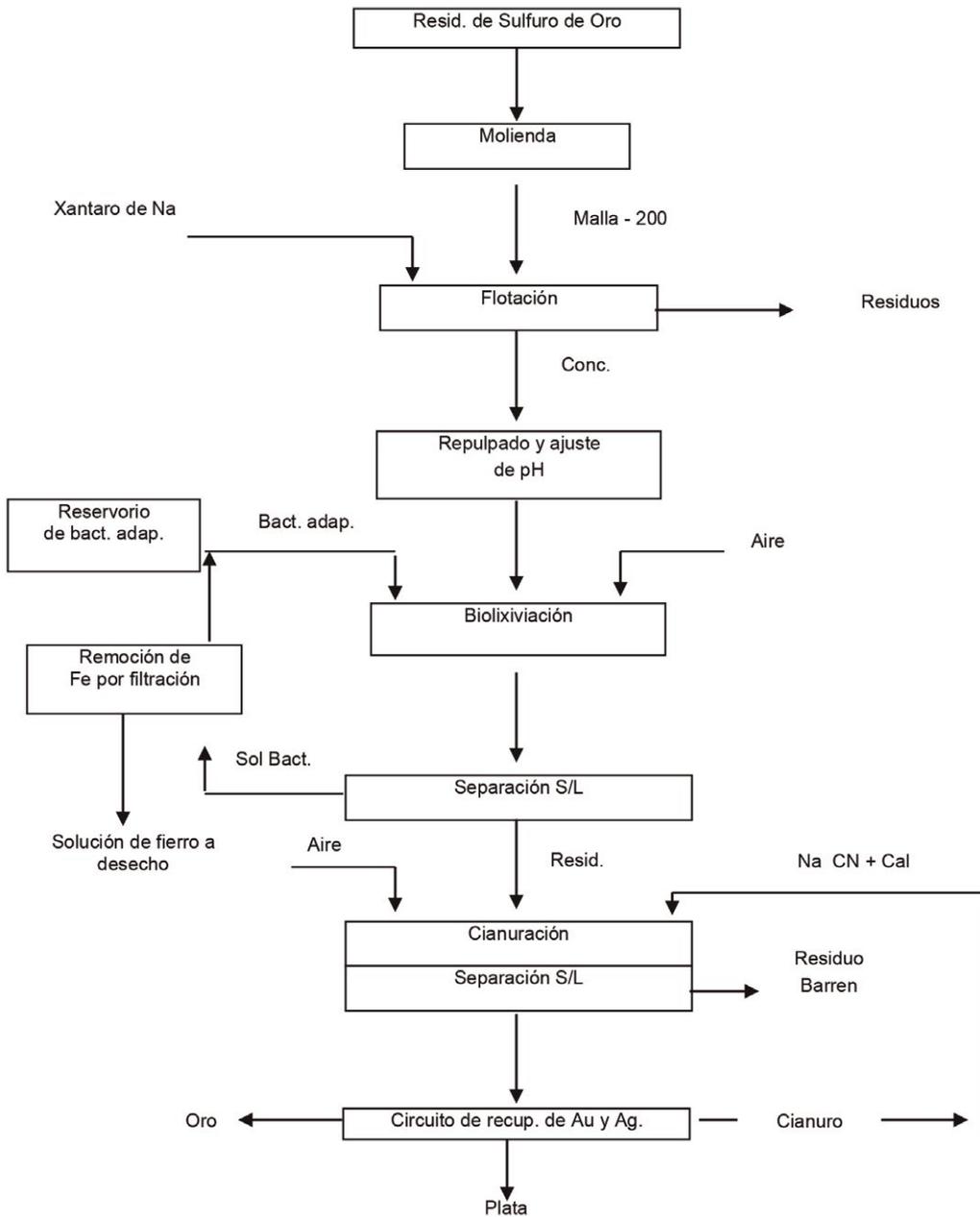


Fig. 11. Diagrama de flujo de tratamiento de residuos de Oro por biolixiviación seguido por Cianuración.

CONCLUSIONES

A partir de estos resultados, las siguientes conclusiones pueden ser dadas:

- La biolixiviación de residuos sulfurados conteniendo oro y plata antes de la cianuración, aumenta marcadamente la recuperación de estos metales preciosos a partir de estos residuos. Hasta una recuperación de 95 y 98% de oro y plata puede ser lograda cuando se emplea la biolixiviación, comparado con 32 y 48% respectivamente cuando la biolixiviación no fue usada.
- La recuperación de oro y plata usando la biolixiviación antes de la cianuración es una función de la biooxidación de pirita (y otros sulfuros). Al más alto grado de oxidación de la pirita, la recuperación de oro y plata es mayor. Sin embargo, 74% de biolixiviación de la pirita fue suficiente para aumentar la recuperación en cianuración del oro y la plata a 89% y 95% respectivamente.
- El uso de bacterias adaptadas durante 12 semanas elimina el período “lag” (muerto) para la actividad bacterial.

5. DISEÑO DEL DIAGRAMA DE FLUJO, CONTROL DEL PROCESO Y ESTRATEGIAS DE OPERACIÓN EN LA BIOOXIDACIÓN DE MINERALES REFRACTARIOS DE ORO

La biooxidación para el pretratamiento de minerales y concentrados sulfurados refractarios de oro ha sido extensamente demostrado a escala de laboratorio. Sin embargo, el diseño y operación de circuitos continuos de biolixiviación en reactores agitados requerirá algunas innovaciones de ingeniería para su aplicación adecuada a escala de planta. Se intenta indicar algunas de las consideraciones importantes de diseño del proceso, así como identificar los parámetros críticos de operación para la biooxidación continua de minerales y concentrados conteniendo oro refractario.

El diagrama de flujo de la Fig. 12 indica la ubicación conceptual de la etapa de biolixiviación en operaciones comerciales, junto con otros pretratamientos de oxidación de sulfuros. El desarrollo de un sistema de biolixiviación tanto como el subsecuente diseño del diagrama de flujo y la estrategia de control dependerá, grandemente, de la fuente de alimento, de la mineralogía y el grado de oxidación del sulfuro.

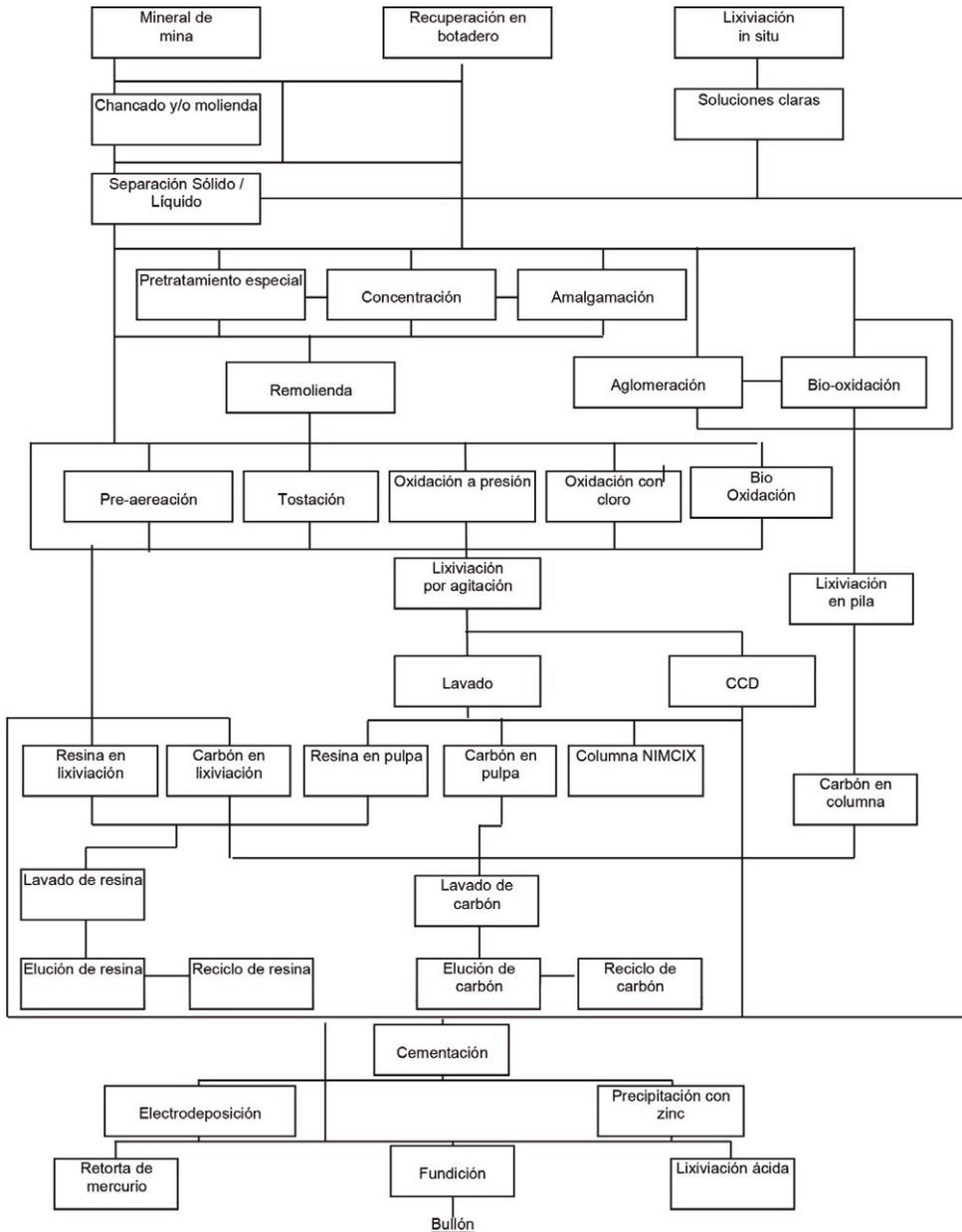


Fig. 12. Diagrama de flujo de Alternativas de procesamiento de mineral de Oro / Plata.

El tratamiento de minerales difiere significativamente al de un concentrado sulfuroso de alto grado. Un amplio rango de tipos de minerales y concentrados es dócil a la biooxidación y puede mostrar características de biolixiviación altamente variables. Por ejemplo, materiales de alimento para sistemas de biolixiviación recientemente desarrollados, en los cuales un aumento mayor a 30% en la recuperación de oro sobre el proceso convencional fue demostrado; son presentados en la Tabla 3.

TABLA 3

**MATERIALES DE ALIMENTO PARA SISTEMAS DE BIOLIXIVIACIÓN
A ESCALA DE PLANTA**

Muestra	Ag (g/t)	Fe %	S %	As %	Sb %	Pb %	Cu %	Zn %
A	78.8	21.3	20.6	19.5	0.15	2.32	0.05	11.90
B	10.9	6.2	13.7	0.1	-	-	-	0.02
C	25.6	12.5	12.5	0.2	0.004	0.01	0.02	-
D	34.9	32.4	30.6	11.0	0.06	0.03	2.10	-
E	4.8	37.8	34.4	10.8	0.05	0.02	0.24	0.54
F	22.5	39.8	40.9	10.4	0.077	0.53	0.07	0.59
G	1295.5	33.6	-	0.8	-	-	-	-
H	13.5	19.0	14.0	19.8	-	-	0.08	-
I	112.4	35.8	41.9	7.4	0.07	1.9	1.20	-
J	6.0	14.9	18.0	8.3	0.20	Tr	0.10	-

Análisis de oro omitido

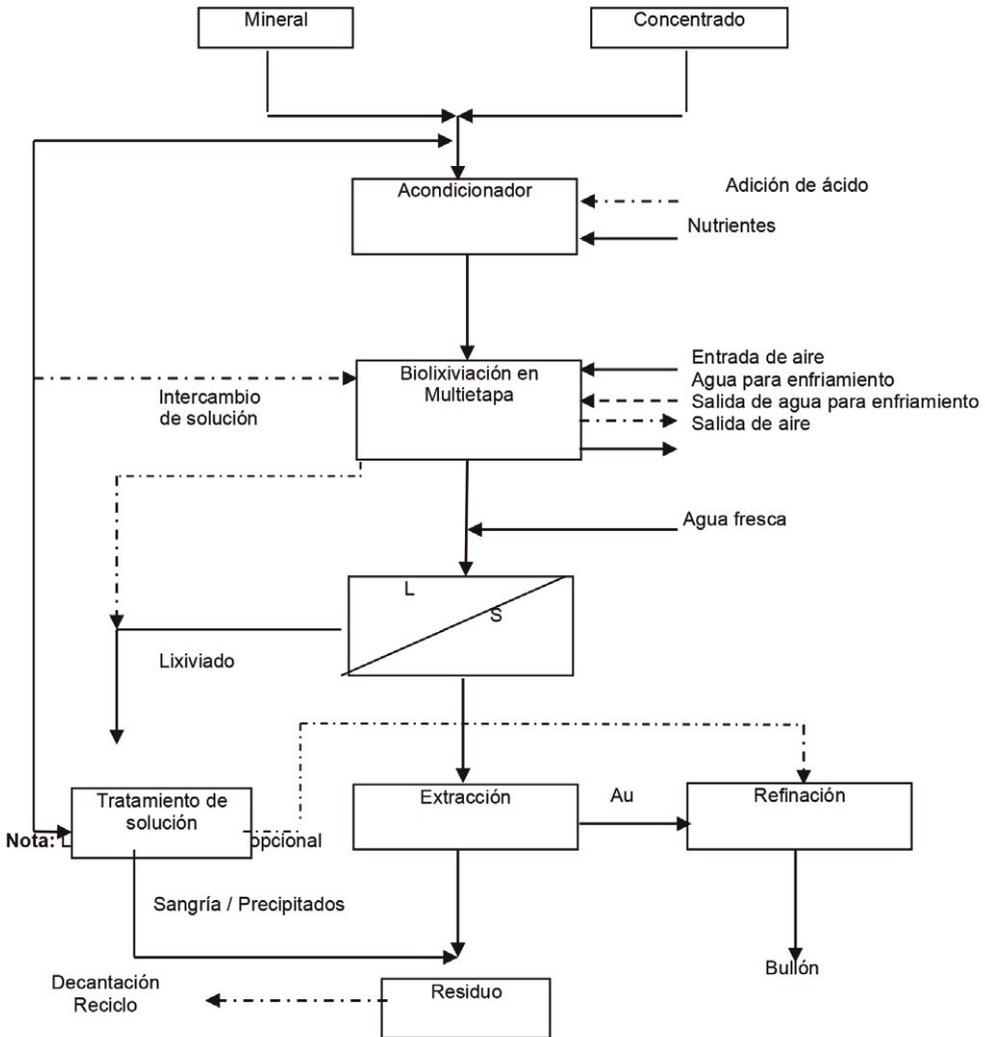
CONSIDERACIONES PARA EL DISEÑO DEL PROCESO

El diagrama de flujo 2 (Fig. 13) representa un proceso de extracción por biolixiviación para el tratamiento de minerales o concentrados refractarios de oro. Discusiones al respecto, serán limitadas a la aplicación de la biotecnología en la preoxidación de los sulfuros refractarios. Ellos con la finalidad de aumentar la extracción de oro por sub-secuente cianuración del residuo biolixiviado.

Las discusiones también estarán referidas a esas aplicaciones que emplean reactores en tanque agitado convencional. El diagrama de flujo 2 puede ser modificado considerablemente dependiendo de la biolixiviación e hidrometalurgia de los metales preciosos.

PARÁMETROS CRÍTICOS DE LA BIOLIXIVIACIÓN

Siguiendo el fundamento de la docilidad de pruebas de biolixiviación en laboratorio y el desarrollo de la cepa bacteriana, los parámetros de biolixiviación críticos pueden ser definidos en reactores a escala de banco. Para las consideraciones de diseño a escala piloto y de planta, las variables críticas listadas en la Tabla 4 deben ser definidas.



Nota: Líneas entrecortadas opcional

Fig. 13. Diagrama de flujo.

TABLA 4

PARÁMETROS CRÍTICOS DE BIOLIXIVIACIÓN

Parámetros de Biolixiviación	Rango de Operación *
- Contenido de azufre	5 – 42%
- Grado de oxidación de azufre	10 – 100%
- Consumo de ácido de alimento	Variable
- Temperatura	30 – 45 °C
- Densidad de pulpa	10 – 30% sólidos
- Velocidad de aereación (O ₂ , CO ₂)	0.05 – 0.50 m ³ aire/min/m ³ pulpa
- Tiempo de residencia (velocidad de oxidación)	30 – 150 h
- pH	1.0 – 1.7
- Potencial Rédox	450 – 680 mv
- Nutrientes (tipo y velocidad de adición)	Variable
- Radio de cambio de solución	0 – 4

* Rango basado sobre operaciones continuas a escala de laboratorio o piloto.

MINERAL vs. CONCENTRADO

Donde los radios de concentración de sulfuro y/u oro son pobres (<4:1), o en el caso de que la recuperación de oro de un concentrado sulfurado es inaceptable por flotación y/o métodos gravimétricos, a menudo es conveniente tratar directamente el mineral en lugar de concentrarlo. La biooxidación exitosa del mineral requerirá suficiente azufre oxidable para vencer el consumo de ácido natural del mineral. De otro modo se requerirá una adición considerable de ácido para mantener el pH /Eh del sistema de biolixiviación. El gasto adicional para tratar todo el mineral puede ser fácilmente justificado si sólo pequeñas pérdidas de oro ocurren durante la preconcentración.

El tratamiento del mineral ofrece algunas ventajas y desventajas listadas en la Tabla 5.

TABLA 5

TRATAMIENTO DE MINERAL VS. CONCENTRADO	
Ventaja	Desventaja
<ul style="list-style-type: none"> • Alta recuperación total de oro • Densidad alta de operación • Cambio de solución reducido o eliminado • Agua de enfriamiento reducido • Consumo parcial de ácido durante la Biooxidación 	<ul style="list-style-type: none"> • Costos altos de capital y operación para volumen adicional de pulpa. • Mayor dificultad de separación Sólido-líquido • Consumo potencial de ácido • Dificultad en justificación de molienda fina • Eficiencia disminuida de oxígeno/CO₂

SELECTIVIDAD DEL SULFURO

Cuando las pruebas de biolixiviación en laboratorio indican que la extracción de oro, como una función de la oxidación del sulfuro, no es lineal; un alto potencial para la oxidación selectiva del sulfuro es evidente. Generalmente, el oro está diseminado en la pirita refractaria a lo largo de los límites de cambio de fase. Estos límites de cambio de fase, donde el radio Fe: S se altera ligeramente, son más fácilmente oxidados. La oxidación biológica toma ventajas de este fenómeno, resultando a veces en una oxidación altamente selectiva del sulfuro que permite incrementar la recuperación de los metales preciosos.

La oxidación selectiva puede también ocurrir si el oro está asociado con un mineral sulfurado particular tal como la arsenopirita. En este caso, la cinética más rápida de oxidación puede resultar en la liberación del oro desde la arsenopirita, mientras que el sulfuro de pirita a menudo dominante es sólo parcialmente oxidado.

La oxidación selectiva del sulfuro es ventajoso en:

- Reducción del tiempo de residencia de la biolixiviación.
- Reducción de los requerimientos de aire (oxígeno).
- Reducción de los subproductos ácidos para neutralización y disposición.
- Reducción de los requerimientos de agua de enfriamiento.
- Reducción o eliminación de los requerimientos de intercambio de solución lixiviada para mantener velocidades altas de biooxidación.

ESCALAMIENTO Y CONSIDERACIONES DE DISEÑO A ESCALA DE PLANTA

Estudios recientes de planta piloto indicaron que la biohidrometalurgia y la respuesta de los metales preciosos de concentrados refractarios para su escalamiento, son predecibles desde un sistema continuo a escala de banco de un circuito piloto continuo de 2 ton/día. Los efectos más críticos de escalamiento ocurrieron en el diseño de la densidad de pulpa, velocidad de aireación y tiempo de residencia. Estas variables son altamente interdependientes y deben ser optimizadas en una escala razonablemente grande para un diseño apropiado a escala de planta.

Se requiere una innovación en el diseño del reactor para hacer uso de baja presión de aire (70 kPa.) Un mezclado efectivo en presencia de grandes cantidades de aire y un radio de altura debe ser efectuado. Diámetro del reactor menor a 1.0 es recomendado para este propósito.

La biolixiviación es conducida en un ambiente ácido a un potencial de oxidación relativamente alto. El diseño de equipo del proceso debe considerar la naturaleza corrosiva del sistema de biolixiviación.

Si se requiere un alto grado de oxidación del sulfuro, un calentamiento significativo de la pulpa ocurrirá debido a la oxidación del azufre. Consecuentemente, un método de control de temperatura de la pulpa (enfriamiento) debe ser considerado para control apropiado de la reacción. Aunque las pruebas piloto no suministraron una indicación significativa del balance total del calor, estudios recientes de diseño han mostrado que, aun tanques de lixiviación muy

grandes (>2000 m³), pueden ser económicamente enfriados en casos específicos.

Un alto grado de oxidación de sulfuro producirá altos niveles de hierro férrico y sulfato en solución. Para mantener una velocidad razonable de biooxidación podría ser necesario remover la solución lixiviante desde el circuito para intercambiar con solución fresca. Continuos cambios de solución es preferido, aunque intercambios intermitentes podrían ser más prácticos en una escala grande. El intercambio de solución puede ser definido durante el pilotaje continuo.

El balance total de agua es importante. La biolixiviación puede ser inhibida por fuentes de agua sucias, especialmente soluciones de cianuro. Es esencial probar un circuito de biolixiviación continuo en ciclo cerrado si el agua del proceso tiene que ser recirculado. Suficiente agua de enfriamiento y dilución debe estar disponible para satisfacer el circuito de biolixiviación. Un reciclo interno de solución debería ser practicado donde sea posible.

LIMITACIONES DEL PROCESO

La preoxidación biológica ofrece ventajas económicas, significativas y metalúrgicas, sobre la tostación y lixiviación a presión para el procesamiento del oro refractario. Sin embargo, hay limitaciones a la tecnología, como:

- Minerales que exhiben alto consumo de ácido y donde el oro no puede ser preconcentrado en un concentrado de sulfuro. Es difícil mantener la reacción de biolixiviación sin una adición de ácido.
- El intercambio de calor es solo una limitación en climas calientes donde la temperatura del agua disponible para enfriamiento está cerca de la temperatura del proceso. En algunos casos, la refrigeración podría ser necesaria, especialmente si un alto grado de oxidación del sulfuro es requerido.
- El intercambio continuo de solución, si es requerido, puede ser un problema donde se observa una pobre sedimentación o filtración del material.
- Volúmenes grandes de intercambio de solución para tratamiento y reciclo son generados por materiales con altos contenidos de sulfuro a niveles altos de oxidación del sulfuro.
- Volúmenes grandes de lodo de neutralización pueden ser producidos a partir de tratamiento de soluciones.
- La difusión del aire en pulpas finamente molidas.

El pretratamiento biológico puede ser aplicado a la mayoría de materiales sulfurados refractarios. La aplicación más atractiva se presenta donde la oxidación selectiva del sulfuro puede ser realizado. Así como lo demostrado con arsenopirita donde el oro refractario está íntimamente asociado con la arsenopirita.

CONSIDERACIONES DE CONTROL DEL PROCESO

- MANTENCIÓN DE LA BIOMASA

El mantenimiento de la biomasa bacteriana en los reactores de lixiviación es esencial para una operación continua. Hay un número de métodos para hacer esto. El diagrama de flujo

A de la Fig. 14 indica una serie de reactores simples. Si el tiempo de residencia del primer reactor es menor que el doble de la velocidad biológica, entonces una destrucción de la biomasa ocurrirá. El diagrama de flujo B de la Fig. 14 sugiere un reactor grande simple seguido por reactores más pequeños en cascada manteniendo la biomasa en el primero. Esto podría ser particularmente práctico para operaciones a gran escala.

El diagrama de flujo C y D de la Fig. 14 sugiere alternativas más prácticas para el mantenimiento de la biomasa. El diagrama de flujo C sugiere un número de reactores primarios empleados en paralelo con un alimento distribuido. Este método ha sido empleado con éxito en una escala piloto.

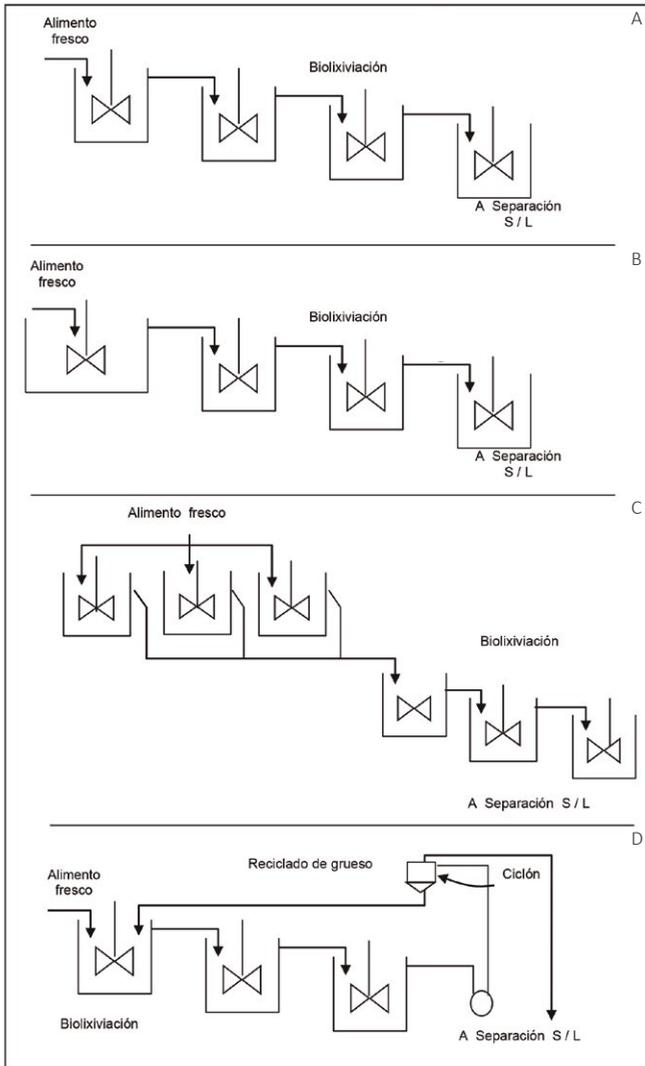


Fig. 14. Diagrama de flujo.

El diagrama de flujo D sugiere reciclo de material grueso para una biooxidación adicional tanto como para el reciclo de la biomasa. Este método fue sugerido por Lawrence y Gunn. Es atractiva para maximizar el tiempo de residencia en el reactor y promover la biolixiviación acelerada. Sin embargo, no es recomendado cuando la oxidación selectiva del sulfuro es el objetivo.

- **CONTROL DEL PROCESO CONTINUO**

Los diagramas de flujo de la Fig. 15 y 16 sugieren una estrategia de control del proceso genérico para circuitos de biolixiviación continua. La estrategia indica la información y respuesta mínima del proceso requerido para el control automático del proceso. El diagrama de flujo, Fig. 16, muestra con claridad cuando se requirió un cambio del biolixiviado.

La estrategia de control del proceso sugerido aquí puede ser resumida así:

- **DIAGRAMA DE FLUJO FIG. 15**

- Asume velocidad de alimento y tamaño de partícula constante.
- El tiempo de residencia es controlado por la densidad y un tanque de desviación.
- La velocidad de biolixiviación es controlada por la velocidad de aireación, temperatura, pH/Eh y velocidad de adición de nutriente.

- **DIAGRAMA DE FLUJO, FIG. 16**

- La velocidad de remoción de la solución (por un sistema integral de vacío en cada reactor) es controlado por el pH /Eh de la solución.
- La velocidad del reciclo de la solución tratada es controlada por el nivel de la pulpa de cada reactor.
- El exceso de solución de reciclo es separado como cola o puede ser reciclado a otra parte.

La estrategia de control sugerido aquí estuvo basada en sistemas pilotos de biolixiviación continua. Una considerable modificación de la estrategia es esperada según se gane mayor experiencia en la operación.

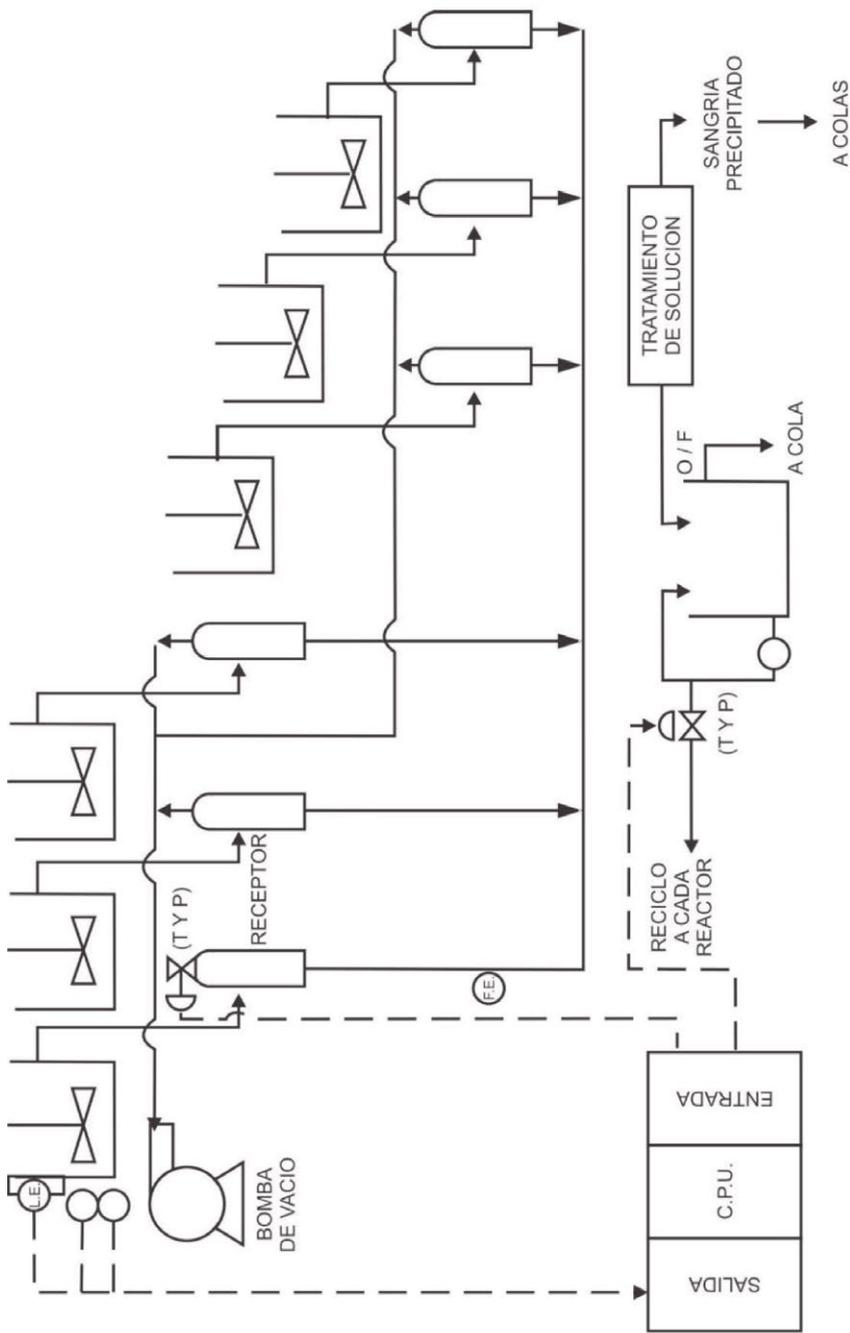


Fig. 15. Diagrama de flujo.

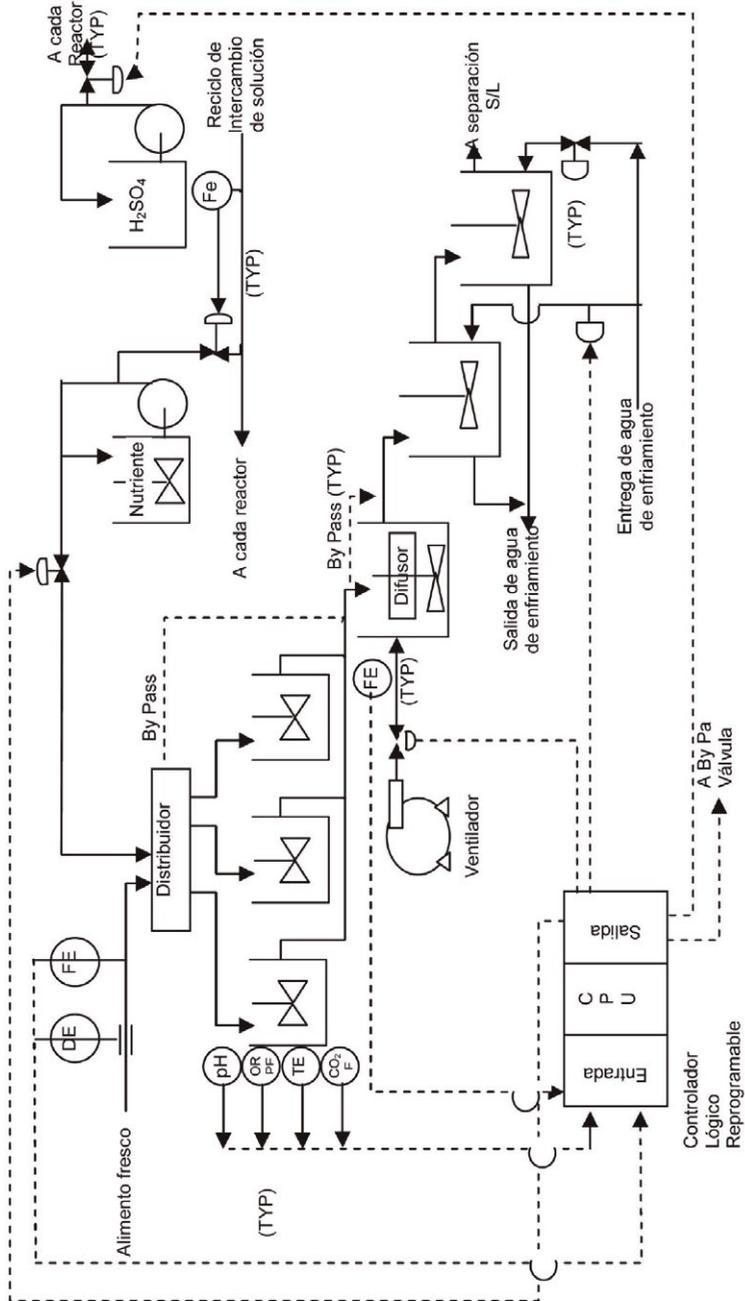


Fig. 16. Diagrama de flujo (No muestra flujo de pulpa).

6. MEJORA DE LA RECUPERACIÓN DE ORO MEDIANTE PRETRATAMIENTO MICROBIOLÓGICO DE SULFUROS Y MINERALES CARBONACEOS REFRACTARIOS.

Muchos minerales de oro y plata son refractarios a tecnologías de procesamiento convencionales, así la recuperación de metales preciosos no es económica. Estas fuentes pueden consistir de concentrados de flotación, colas o residuos de molienda y otras reservas. La naturaleza refractaria de estos materiales puede ser atribuida a componentes tales como: minerales sulfurados de fierro, minerales silicosos, telururos, compuestos orgánicos y sulfosales.

Los metales preciosos encapsulados dentro de los sulfuros de fierro constituyen un número grande de minerales refractarios de oro. Estos minerales consisten principalmente de pirita o arsenopirita. Estos, deben ser oxidados para liberar el metal precioso encapsulado y permitir su contacto con el agente lixiviante.

Los minerales de oro carbonaceos en general, representan una clase única de minerales de metales preciosos refractarios. No solo hacen que ocurra el encapsulamiento de oro por los minerales sulfurados de fierro, sino que estos minerales también contienen materia orgánica que interfiere con la recuperación de oro por cianuración.

La interferencia directa puede ser atribuida a oclusión de oro dentro de la materia orgánica o formación de un complejo estable de carbón – oro. La magnitud de este problema es discutible. Varios investigadores examinaron minerales de oro carbonaceos y encontraron que no hay asociación entre el oro y el material carbonaceo.

Un problema común es la interferencia indirecta, por lo cual el complejo de aurocianuro formado durante la cianuración, es adsorbido por la materia orgánica y no está disponible para su recuperación. Este fenómeno es referido como una adsorción. Se han estudiado varios métodos que pueden reducir la adsorción durante el procesamiento de minerales carbonaceos de oro. Sin embargo, algunos no son aplicables a los minerales carbonaceos que tienen cantidades significantes de oro atrapadas en minerales sulfurados de fierro.

Existen varios métodos para la oxidación de minerales sulfurados de fierro que permiten que estos sean dóciles a procesos de recuperación convencionales. Estos incluyen la tostación, oxidación a presión y oxidación química.

Cada proceso ha sido usado apropiadamente para minerales de metales preciosos refractarios. En muchos casos, sin embargo, su uso no es atractivo por los altos costos de capital y operación. Una alternativa de estos métodos es el pre-tratamiento microbiológico, por el cual los minerales sulfurados de fierro son degradados, y los valores de metal precioso liberados pueden ser recuperados por tecnologías convencionales.

La biolixiviación de minerales de metales preciosos refractarios es un concepto relativamente nuevo, comparado a la tostación y oxidación química. Rápidamente está llegando a ser establecido como una alternativa de pretratamiento viable. Estudios numerosos han sido realizados en laboratorio y a escala piloto.

Pruebas comparativas han demostrado que la biolixiviación puede ser igual o mejor que la tostación u oxidación química a presión en términos de recuperación y economía del

proceso. El principal inconveniente de la biolixiviación es que el pretratamiento requiere de días en lugar de horas. Eso puede conducir a costos excesivos de operación para minerales de tratamiento difícil.

En todas las pruebas reportadas, los microorganismos usados en la lixiviación, han sido los Thiobacillus Ferrooxidans; un microorganismo que oxida fierro y azufre bajo condiciones ácidas.

Este microorganismo es versátil y puede crecer fácilmente sobre pirita y arsenopirita, así como en otras fuentes de mineral, a temperaturas moderadas. Este, presenta un problema en la biolixiviación de minerales con alto contenido de azufre porque las reacciones exotérmicas liberan calor que crea condiciones desfavorables para la actividad óptima de la bacteria.

Un proceso microbiológico usando Thiobacillus Ferrooxidans podría, por consiguiente, necesitar del uso de un sistema de enfriamiento que aumente sustancialmente los costos de operación. Estos costos deberían ser reducidos considerablemente si la bacteria es usada para cumplir el mismo objetivo a temperaturas altas.

Los microorganismos más ampliamente estudiados han sido los Thiobacillus Ferrooxidans. Pero hay, sin embargo, otros grupos de bacterias, incluyendo algunos que crecen a temperaturas altas (Termofílicos), que también degradan minerales sulfurados de fierro. Algunos autores describen grupos de termofílicos que podrían ser usados en biolixiviación:

- Los Thiobacillus moderadamente Termofílicos, que oxidan fierro y que exhiben una actividad de crecimiento óptimo de 45°C a 55°C.
- Las especies Sulfolobus extremadamente Termofílicos, que crecen en un rango de temperatura de 50° a 80°C.

Ambos grupos son Acidofílicos y lixivian bien varios minerales, incluyendo sulfuros de fierro. Se observó altas velocidades de extracción de metal con los microorganismos Termofílicos comparado al Thiobacillus Ferrooxidans.

Un objetivo de este estudio, por consiguiente, fue evaluar el uso de microorganismos Acidofílicos, Termofílicos para el pretratamiento de minerales refractarios de oro. Además, los minerales de oro carbonaceos fueron sometidos a pruebas con los Termofílicos para determinar si solamente con la biolixiviación podría ser suficiente lograr recuperaciones aceptables de oro o si era necesario un proceso adicional.

MATERIALES Y MÉTODOS

Pruebas con muestras de minerales, concentrados y residuos o colas fueron realizados.

Estos materiales fueron secados y molidos en un 90% a malla 200. Las muestras fueron caracterizadas por difracción de rayos X, fluorescencia de rayos X, análisis geoquímico, ensayo al fuego y otras pruebas analíticas.

TABLA 1
Características de minerales de oro carbonaceos y sulfuros de oro refractarios usados en el estudio

MINERAL DE PRUEBA	ANÁLISIS QUÍMICO			ENSAYO AL FUEGO		% RECUPERACIÓN DE ORO	% DE ADSORCIÓN
	% Fe	% As	% S	Au mg/kg	Ag mg/kg		
S14	30.4	8.8	18.9	45.3	6.5	5.5	-
S15	39.0	8.0	28.8	25.7	7.9	0.0	-
S16	5.2	0.1	1.5	6.9	-	62.6	-
C1	1.6	0.1	0.4	6.2	0.4	24.8-25.7	100
C2	3.1	1.0	3.0	6.5	0.4	44.3-45.3	19
C7	2.3	0.0	0.8	4.5	1.6	47.2	64
C9	1.9	0.3	1.3	3.3	2.8	39.5-42.3	75
C10	2.0	0.1	0.7	13.1	-	8.8-13.6	86

% de adsorción: cantidad de oro no removido por el mineral desde una solución conteniendo 2mg/l de oro a 25% de densidad de pulpa

La tabla 1 presenta algunos de las características más significantes de las pruebas. Los minerales designados con un prefijo S son minerales sulfurados refractarios de oro y exhiben pequeña actividad de adsorción hacia los complejos de cianuro de oro. Los minerales designados con un prefijo C son minerales de oro carbonaceos y son usualmente adsorbentes. El potencial de adsorción (% de adsorción) es definido como la cantidad de oro removido por el mineral desde una solución de cianuro de oro de 2mg/l a 25% de densidad de pulpa (w/w). Esos minerales con altos potenciales de adsorción son llamados activos.

Las bacterias de lixiviación fueron obtenidas de varios lugares y mantenidas como stock de cultivos sobre medios de sales minerales con pirita como fuente de energía. El medio de sales de minerales contenía 400 mg de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 400 mg de $\text{Mg SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y 40 mg de K_2HPO_4 por litro de agua deionizada.

Las cepas de Thiobacillus Ferrooxidans fueron mantenidas sobre medios de sales minerales con pirita a temperatura ambiente o a 30 °C. Los Thiobacillus Facultativos como los Termofílicos fueron incubados a 50 °C y los Sulfolobus Spp fueron incubados a 60 °C.

Antes de cada prueba, cultivos de inicio fueron preparados usando el microorganismo seleccionado que se desarrolló sobre el mineral de prueba. Estos fueron usados para inocular a las pruebas a 5% y a 10% de la pulpa total.

Dependiendo de la prueba, tres sistemas de reactores fueron usados. El más pequeño de éstos, consistió de frascos erlenmeyer de 250 ml conteniendo 0.1kg de pulpa en incubadoras agitadas a temperatura controlada. El volumen de pulpa varió dependiendo de la densidad de pulpa específica, pero la mayoría de casos a aproximadamente 1 l/kg. Para una mayor escala se usaron frascos de 3 litros conteniendo de 1 a 1.5 Kg de pulpa.

Otras pruebas fueron conducidas con un reactor tanque agitado continuamente (Fig. 1). Los sistemas consistieron de reactores de vidrio de 2 litros con baffles conectados a baños de agua circulando para un control de la temperatura. Aire enriquecido con dióxido de carbono fue inyectado debajo del equipo agitado con impeler de turbina y sujetados con un motor para agitación de 0.5 Amp. Cada reactor con un contenido de 1.5 Kg de pulpa.

Las pulpas fueron monitoreadas durante la biolixiviación por mediciones de pH y hierro disuelto. Los niveles de hierro ferroso y de hierro total fueron analizados.

El mineral natural (original) y los residuos biolixiviados, fueron evaluados para la recuperación de oro por cianuración, de acuerdo a las condiciones específicas para cada prueba. Las colas cianuradas fueron lavadas y analizadas para contenido de oro por ensayo al fuego. La extracción de oro fue calculada basada en el contenido de oro en el mineral de cabeza y las colas cianuradas.

Pruebas de Carbón en Lixiviación (CIL) fueron realizadas para cianuración del mineral original o del residuo biolixiviado. Ello se hizo en presencia de cantidades variables de carbón activado. Las partículas de carbón fueron cernidas desde la pulpa cianurada y las colas fueron analizadas para contenido de oro por ensayo al fuego.

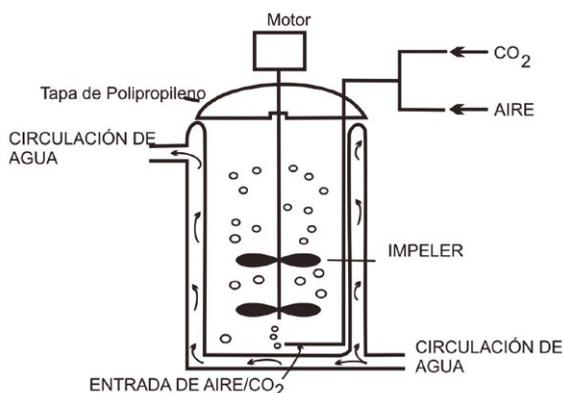


Fig. 1. Reactor tanque agitado para biolixiviación,

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Varias pruebas fueron realizadas en diferentes reactores usando minerales sulfurados y carbonaceos de oro refractorio. Se reportan resultados de pruebas usando *Thiobacillus Ferrooxidans*, una especie seleccionada de *Sulfolobus*, y dos *Thiobacillus Facultativos* como termofílicos designados como S1I y S16I.

DEGRADACIÓN DEL MINERAL SULFURADO Y RECUPERACIÓN DE ORO

Una muestra de mineral de oro sulfurado refractorio S15 fue biolixiviado usando el Termofílico Facultativo S16I. La muestra fue un concentrado de flotación de pirita/arsenopirita, conteniendo como 50% de pirita, 15% de arsenopirita, 2% de pirrotita, 2% de aropimente, y 1% de realgar.

La ley de cabeza fue de 25.7 mg/kg de oro. Las pulpas fueron preparadas en medios de sales minerales a densidad de pulpa de 5% y el pH ajustado a 1.5 con ácido sulfúrico.

Fueron inoculadas con cultivos de inicio S16I e incubadas en frascos a 50°C. La degradación del sulfuro fue seguido por monitoreo de la extracción de fierro desde muestras tomadas periódicamente. Los residuos biolixiviados fueron neutralizados y cianurados para recuperar oro.

El pretratamiento microbiológico del concentrado resultó en una degradación del sulfuro y solubilización de fierro. Según se muestra en la Fig. 2, hubo correlación directa entre la extracción de fierro por el Termofilico Facultativo y la recuperación de oro por subsecuente cianuración del residuo biolixiviado. Según mas sulfuro es degradado, mas oro es liberado y llega a ser apropiado para la recuperación por cianuración.

Se ha determinado que para una extracción de 60% de fierro del concentrado, la recuperación de oro aumentó desde 0.0% a 74.2%.

El oro está finamente diseminado dentro de la pirita, lo que requiere de una extracción de fierro extensiva, para lograr una recuperación significante de oro. Este material contiene casi 40% de fierro, lo que significa que los tiempos de tratamiento estarían en el orden de una semana en lugar de unos cuantos días.

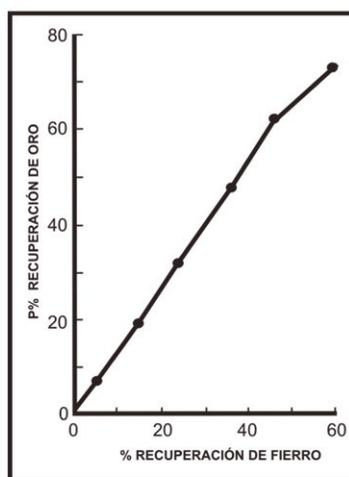


Fig. 2. Extracción de fierro y recuperación de oro del mineral S16 después de biolixiviación con S16I a 50°C

Si el oro estuviera encapsulado en arsenopirita, sería más conveniente porque es más fácilmente degradable por la lixiviación bacteriana. En ese caso, mayores recuperaciones de oro pueden ser obtenidas sin una extracción completa de fierro y el proceso llegaría a ser más favorable y económico.

USO DE DIFERENTES MICROORGANISMOS SOBRE UN CONCENTRADO DE FLOTACIÓN

Las cinéticas de solubilización de hierro fueron examinadas para los tres grupos de bacterias, usando para la prueba la muestra de mineral S14. Este es otro concentrado de flotación de pirita/arsenopirita.

La Ley de cabeza fue de 45.3 mg/Kg de oro. El concentrado S14 contenía como 36% de pirita, 23% de arsenopirita, 4% de pirrotita, 1% de chalcopirita y 1% de esfalerita. Las pulpas fueron preparadas en medio de sales minerales a 5% de densidad de pulpa y el pH ajustado a 1.5 con ácido sulfúrico. Las pulpas fueron inoculadas con Thiobacillus Ferrooxidans, con Termofílico Facultativo S16I y con Sulfolobus, y fueron mantenidas a 30 °C, 50 °C y 60 °C respectivamente.

La agitación fue realizada a 500 rpm, se alimentó aire enriquecido con dióxido de carbono (5% V/V) a 500 ml/min/reactor. El contenido total del reactor fue de 1.5 Kg de pulpa. La solubilización de hierro fue monitoreada durante la prueba y los residuos biolixiviados fueron analizados para precipitación de hierro y para recuperación de oro por cianuración.

La velocidad máxima de solubilización de hierro fue más alta para el Sulfolobus a 60 °C, como 3 veces más que para el Thiobacillus Ferrooxidans a 30 °C, o para el Termofílico Facultativo S16I a 50 °C (tabla 2).

TABLA 2
Extracción de hierro y recuperación de oro desde el concentrado de flotación S14 después de la bioxivación con Thiobacillus Ferrooxidans, con S16I y con Sulfolobus

PARAMETRO	THIOBACILLUS FERROOXIDANS 30°C	S16I 50°C	SULFOLOBUS 60°C
% de Fe. Solubilizado	17.2	26.8	78.6
% de Fe precipitado	12.2	20.2	5.8
% de extracción de Fe	29.4	47.1	84.4
% de recuperación de oro por subsecuente cianuración	55.5	56.2	91

La recuperación de oro del material original sin previa biolixiviación fue de 5.5%.

La recuperación de oro fue de 91% siguiendo al pretratamiento con Sulfolobus, comparado a 5.5% sin usar el pretratamiento. Las recuperaciones de oro desde otros residuos biolixiviados fueron similares, aun cuando más hierro fue extraído usando el Termofílico Facultativo en lugar del Thiobacillus Ferrooxidans (Tabla 2).

Luego, la recuperación de oro no se correlaciona directamente con la extracción de hierro cuando microorganismos diferentes y a diferentes temperaturas de lixiviación fueron usados.

BIOLIXIVIACIÓN CON MICROORGANISMOS TERMOFÍLICOS DE MINERALES SULFURADOS DE ORO REFRACTORIO

Una prueba de biolixiviación usando el Termofílico Facultativo S16I fue llevado a cabo con la muestra S16, un mineral de pirita aurífera conteniendo como 2% de pirita, 3% de estibinita y una ley de cabeza de 0.16g/t de oro. Las pulpas fueron preparadas a 15% de densidad de pulpa, en medio de sales minerales y el pH ajustado a 2.0 con ácido sulfúrico.

Las muestras fueron incubadas en frascos de 250 ml a 50 °C. Además, muestras que contenían HgCl_2 fueron preparadas para ser incubadas a 50 °C, a fin de que sirvan como un bactericida (blancos). Las pruebas fueron monitoreadas periódicamente para fierro solubilizado. Los residuos biolixiviados fueron analizados para fierro precipitado y para recuperación de oro por cianuración.

Según se muestra en la Fig. 3a, como 50% de fierro del mineral fue extraído durante la acidificación de la pulpa aun cuando no había biolixiviación (muestras con HgCl_2). El fierro soluble disminuyó con el tiempo y aumentó el fierro precipitado. Esto resultó en un cambio no significativo en la extracción de fierro sobre el curso de la prueba. La recuperación de oro no cambió significativamente y fue de 65% a 67% al final de la prueba.

En contraste, el pretratamiento del mineral a 50 °C con el Termofílico Facultativo S16I permitió una recuperación de oro de hasta 95% después de la biolixiviación (Fig. 3b). Aunque la extracción total de fierro, en este caso, no cambió durante los 2 primeros días; la recuperación de oro desde los residuos de biolixiviación aumentó significativamente durante este periodo. Esto puede ser debido a la biodegradación de algunos otros minerales conteniendo oro tales como la estibinita. Los perfiles de solubilización de fierro y extracción de fierro son ejemplos del hecho que el fierro soluble no siempre es un indicador adecuado de eficiencia de la biolixiviación.

Según se muestra en la Fig. 3b, la recuperación de oro de 95% fue lograda desde el residuo de biolixiviación, después de un pretratamiento en un periodo de 7 días. Esto no significa, sin embargo, que una semana sería requerida para un pretratamiento efectivo de este material en una operación.

Estas pruebas preliminares, son todas conducidas con cultivos de laboratorio que no permiten que los microorganismos sean mantenidos en una fase de crecimiento logarítmico. En una operación continua, un gran número de bacterias de lixiviación son mantenidas en la pulpa, y las velocidades de extracción de fierro son considerablemente mayores.

Además, las condiciones de crecimiento no han sido optimizadas en estas pruebas preliminares. Estos datos, por consiguiente, sirven para indicar el potencial para un pretratamiento microbiológico de minerales de metales preciosos tanto para definir los límites para un proceso industrial.

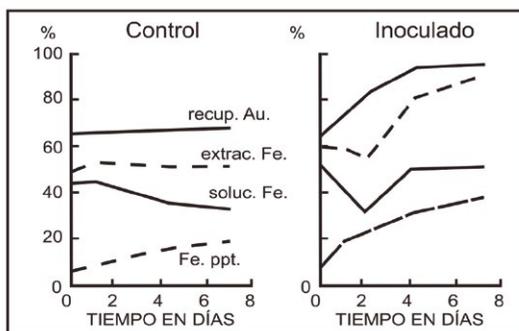


Fig. 3. Extracción de hierro y recuperación de oro del mineral S16, con o sin biolixiviación usando S16I a 50°C

BIOLIXIVIACIÓN PARA MINERALES CARBONACEOS

Las siguientes pruebas fueron realizadas con minerales carbonaceos de oro para evaluar la respuesta a la biolixiviación.

BIOLIXIVIACIÓN CON TERMOFILICO FACULTATIVO DE MINERALES DE ORO CARBONACEOS

El Termofilico Facultativo S1I fue usado para pretratar un mineral de oro carbonaceo. Este mineral fue muy activo, teniendo un alto potencial de adsorción. Contiene como 1% de marcasita y una ley de cabeza de 1.3 g/t de oro.

Pulpas fueron preparadas en medio de sales de mineral a 5 o 15% de densidad de pulpa y ajustado a pH de 1.6 a 1.7 con ácido sulfúrico. Las muestras fueron inoculadas con cultivos de inicio conteniendo S1I e incubadas a 50°C.

El mineral contenía solo 2% de hierro y fue, por consiguiente, lixiviado rápidamente. En dos días el 50% de hierro fue extraído en la pulpa de 15%, y 75% de hierro fue extraído en la pulpa de 5% (Tabla 3).

Para la pulpa de 15%, la recuperación de oro aumentó desde 8.8% a solo 35.9% siguiendo a la biolixiviación con Termofilico Facultativo. Sin embargo, cuando el residuo biolixiviado fue cianurado en presencia de carbón activado (CIL), la recuperación de oro aumentó a 93.6%. Esto indicó, que la biolixiviación tuvo poco efecto sobre las características de adsorción del mineral.

El tratamiento del mineral original por CIL (Carbón en Lixiviación) aumentó la recuperación de oro hasta 59%, demostrando que la biolixiviación y CIL son requeridos para obtener altas recuperaciones de oro desde este mineral.

Una mayor extracción de hierro fue lograda desde el mineral que fue biolixiviado a 5% de densidad de pulpa; sin embargo, la recuperación de oro fue de 53.4%, valor cercano al tratamiento de mineral original mediante CIL (59%).

Para este mineral, entonces, la biolixiviación con los Termofílicos Facultativos produce un residuo que permite mayor recuperación de oro por cianuración. Pero el CIL es también requerido para lograr recuperaciones satisfactorias de metales preciosos

TABLA 3

Recuperación de oro del mineral C10 con CIL sin un pretratamiento, con biolixiviación de S11 a 50°C, o con biolixiviación seguido por CIL

TRATAMIENTO	% EXTRACCIÓN DE FIERRO	% RECUPERACIÓN DE ORO
Sin tratamiento	-	8.8
Mineral original – CIL	-	59.0
Biolixiviación a 5% pulpa	75	53.4
Biolixiviación a 15% pulpa	49	35.9
Biolixiviación seguido por CIL, 15% pulpa	49	93.6

INHIBICIÓN MICROBIOLÓGICA DE LA ADSORCIÓN

Según se vio en la prueba anterior, el mineral carbonaceo de oro fue todavía activo con respecto a la adsorción aún después de la biolixiviación. Otros cuatro minerales carbonaceos fueron probados para determinar como la biolixiviación afecta el potencial de adsorción.

Las pulpas de cada mineral fueron preparadas a 10% de densidad de pulpa, en medio de sales de minerales y acidificadas hasta pH de 1.6 a 1.7 con ácido sulfúrico. Muestras fueron tomadas para determinar el efecto de la acidificación sin biolixiviación. Las muestras permanecieron inoculadas con el Termofílico Facultativo S16I e incubados en frascos a 50 °C.

Los residuos de biolixiviación y los residuos acidificados fueron evaluados para extracción de hierro y para recuperación de oro por cianuración. Además, los residuos estuvieron sujetos a análisis de adsorción para determinar la actividad de los materiales tratados.

Para cada uno, la acidificación a pH 1.6 a 1.7 resultó en una extracción significativa de hierro y una sustancial caída en el potencial de adsorción (Tabla 4). Esto condujo a un incremento relativo en la recuperación de oro del mineral original, aunque no aumentó significativamente en el caso del mineral C7. Después que el mineral acidificado fue biolixiviado con S16I, la extracción de hierro se incrementó sustancialmente.

En contraste, hubo solo una leve disminución en el potencial de adsorción para la mayoría de los minerales (Tabla 4). Esto, nuevamente, indicó que la biolixiviación tuvo un pequeño efecto en la actividad de los minerales carbonaceos de oro.

Sin embargo, la recuperación de oro aumentó sustancialmente en todos los casos. Esto indicó que la biolixiviación produjo un efecto beneficioso alternativo, presumiblemente a través de la liberación del oro encapsulado en los minerales sulfurados de hierro. Las recuperaciones de oro alcanzaron rangos de 71% a 82% desde los residuos biolixiviados comparado a 26% a 47% desde el mineral original.

Aunque en la mayoría de casos, una baja actividad de adsorción se registró en los residuos de biolixiviación, es probable que los pasos de activación tales como el CIL, hayan rendido mayores recuperaciones de oro. Esto fue probado durante la cianuración de la muestra de mineral de oro carbonaceo C7. La recuperación de oro desde el residuo de biolixiviación aumentó desde 73.3% a 98% usando CIL durante la cianuración.

BIOLIXIVIACIÓN, CARBON EN LIXIVIACIÓN Y AGENTE DESACTIVADOR

Cuatro minerales de oro carbonaceos fueron probados para determinar los beneficios relativos de usar biolixiviación, CIL o un agente desactivador para aumentar la recuperación de oro.

Las pulpas de cada mineral fueron preparadas a 10% de densidad de pulpa en un medio de sales de minerales y acidificadas a pH de 1.4 a 1.6 con ácido sulfúrico. Las muestras fueron inoculadas con cultivos de inicio de *Termofílico Facultativo S16I* sobre el mineral y fueron incubados en frascos a 50 °C.

El mineral original y las muestras biolixiviadas se sometieron a uno de los tres procesos de recuperación: cianuración directa, cianuración – CIL y cianuración directa siguiendo a un pretratamiento con un agente desactivador.

El pretratamiento con el agente desactivador consistió en acidificar la pulpa a pH de 1.4 a 1.6 con ácido sulfúrico y adicionar a la pulpa el agente desactivador. Las pulpas fueron agitadas durante 20 a 24 horas a 50 °C y luego fueron filtradas. El residuo fue neutralizado y luego cianurado. Para las muestras biolixiviadas, el tratamiento con el agente desactivador tuvo lugar después que la biolixiviación fue completada

Las recuperaciones de oro desde los minerales originales fueron incrementadas siguiendo a la desactivación de la materia orgánica con el agente desactivador (Tabla 5). Parte de este incremento puede haber sido debido a la solubilización de los minerales sulfurados de hierro en las pulpas acidificadas.

La cianuración-CIL de los minerales de oro carbonaceos también mejoran la recuperación de oro en mayor o menor grado que el pretratamiento con el agente desactivador, dependiendo del mineral (Tabla 5).

En general, la biolixiviación de los minerales de oro carbonaceos produjeron residuos que rindieron mejores recuperaciones de oro que el CIL o el pretratamiento con el agente desactivar. Sin embargo, las recuperaciones de oro fueron todavía levemente bajas y en el rango de 54% a 83%.

Combinando la biolixiviación con el método de desactivación, rindió mejoras sustantivas en recuperaciones de oro para todos, pero menos el mineral activo C2 (Tabla 5).

El efecto fue especialmente aparente para el mineral C10 altamente activo. El CIL fue más efectivo que el tratamiento con agente desactivador para cada uno de los residuos biolixiviados. La cianuración de los residuos biolixiviados usando CIL rindió recuperaciones de oro en el rango de 84% a 94%.

TABLA 4
Extracción de fierro, adsorción y recuperación de oro desde minerales carbonaceos a partir de mineral no tratado (original), después de acidificación, o biolixiviación con S16l a 50°C

MINERAL	TRATAMIENTO	%DE EXTRACCIÓN DE Fe	% DE ADSORCIÓN	% DE RECUPERACIÓN DE ORO
C1	ORIGINAL	0	100	25.7
	ACIDIFICADO	64	17	56.0
	BIOLIXIVIADO	71	9	72.0
C2	ORIGINAL	0	19	45.3
	ACIDIFICADO	49	5	63.6
	BIOLIXIVIADO	100	3	82.2
C7	ORIGINAL	0	64	47.2
	ACIDIFICADO	22	6	50.0
	BIOLIXIVIADO	63	3	73.3
C9	ORIGINAL	0	75	42.3
	ACIDIFICADO	43	21	56.3
	BIOLIXIVIADO	85	25	71.1

TABLA 5
Recuperación de oro de minerales carbonaceos antes y después de la biolixiviación con S16l a 50°C, con y sin uso del agente desactivador o CIL

TRATAMIENTO	% RECUPERACIÓN DE ORO			
	MIN. C1	MIN. C2	MIN. C9	MIN. C10
CIANURAC. DIRECTA	24.8	44.3	39.5	13.6
CIANURAC. DEL MINERAL DESPUÉS DE TRATAMIENTO CON EL AGENTE DESACTIVADOR	80.5	40.6	67.8	44.6
CIANURACIÓN CIL DE MINERAL	68.6	50.7	68.8	56.9
CIANURACIÓN DIRECTA DE MINERAL BIOLIXIVIADO	82.8	80.8	77.7	53.8
CIANURACIÓN DE MINERAL BIOLIXIVIADO DESPUÉS DEL TRATAMIENTO CON AGENTE DESACTIVADOR	86.4	80.4	84.5	79.7
CIANURACIÓN CIL DE MINERAL BIOLIXIVIADO	94.1	83.6	90.2	91.0

CONCLUSIONES

Los minerales refractarios, donde el oro está encapsulado dentro de los minerales sulfurados de hierro, pueden ser tratados adecuadamente por otra bacteria además del *Thiobacillus Ferrooxidans*. Estos incluyen a los Facultativos y Termófilos.

El uso de la bacteria Termófila para pretratamiento microbiológico de minerales de metales preciosos, puede ofrecer ventajas económicas sobre procesos de biolixiviación comunes en términos de incremento de velocidades de reacción y requerimientos menores para enfriamiento.

Los minerales de oro carbonaceos pueden también ser tratados efectivamente por los Termófilos Facultativos, para producir un incremento en la recuperación de oro. En la mayoría de casos, sin embargo, los residuos biolixiviados son todavía activos con respecto a la adsorción de oro.

La biolixiviación en combinación con la cianuración con Carbón en Lixiviación (CIL) o pretratamiento con un agente desactivador se presenta favorable para lograr recuperaciones de oro desde estos minerales refractarios.

La acidificación de minerales de oro carbonaceos disminuyó la adsorción y aumentó la subsecuente recuperación de oro. La biolixiviación solubiliza los minerales sulfurados de hierro y produce un producto que puede ser cianurado en presencia de carbón activado para lograr una máxima recuperación del metal precioso. La desventaja o inconveniente para la biolixiviación de minerales de oro carbonaceos, probablemente sea el alto potencial de consumo de ácido de algunos minerales.

7. EL ROL DE LA PIRROTITA Y PIRITA EN LA LIXIVIACION BACTERIANA DE LA CHALCOPIRITA

Los minerales sulfurados de hierro, pirita (FeS_2) y pirrotita ($Fe_{1-x}S$) son constituyentes significativos de muchos minerales sulfurados. Ellos están presentes en variadas proporciones o uno de ellos puede ocurrir solo. Sus cantidades, generalmente, exceden al del sulfuro de metal deseado en un depósito de mineral de interés comercial. La lixiviación microbiológica de la pirita ha sido reportado en numerosos estudios donde la oxidación bacteriana de la pirrotita de alto grado ha sido estudiada en detalle. De especial interés hidrometalúrgico es su rol en las interacciones galvánicas entre minerales sulfurados. La pirrotita en una mezcla con $CuFeS_2$ puede tener un efecto negativo o positivo en la solubilización de cobre, dependiendo del radio relativo de estos dos minerales.

El objetivo del presente trabajo es estudiar el rol de la pirita y pirrotita en el proceso de lixiviación bacteriana, con énfasis en las diferencias, en sus características de lixiviación y los efectos consecuentes sobre la disolución del cobre desde minerales chalcopíricos.

MATERIALES Y MÉTODOS

MUESTRAS DE MINERAL

Los minerales de pirita, pirrotita y chalcopirita fueron tamizados a malla-100 a +200 y luego purificados por separación magnética. Las muestras de pirita-chalcopirita fueron obtenidas de una mina, y la de pirrotita-chalcopirita de otra mina. Las muestras fueron tamizadas a malla-200 a +325. Los análisis químicos de las muestras se dan en la tabla 1.

TABLA 1
Composición química de las muestras de mineral (% w/w)

MUESTRA		Cu	Zn	Co	Fe	S
A.	Minerales de Cobre					
	Pirrotita – chalcopirita	3.1	0.50	0.010	14.0	7.6
	Pirita – chalcopirita	2.6	3.50	0.046	35.6	41.6
B.	Minerales Purificados					
	Pirrotita	0.24	1.10	-	57.5	35.6
	Pirita	0.05	0.08	-	45.0	52.3
	Chalcopirita	32.50	0.90	-	30.0	33.5

La composición mineralógica fue estimada sobre las bases del análisis químico y análisis mineralógico de secciones pulidas. La muestra de pirita–chalcopirita contenía como 8% de chalcopirita, 70% de pirita y 6% de esfalerita. La pirrotita estuvo virtualmente ausente. La muestra de pirrotita–chalcopirita contenía como 9% de chalcopirita, 15% de pirrotita y pequeñas cantidades de esfalerita, pirita y pentlandita. Además, las muestras contenían minerales oxidados y silicatos.

INÓCULO

Un cultivo conteniendo *Thiobacillus Ferrooxidans* y otros acidófilos fue originalmente obtenido con una técnica de enriquecimiento de muestras de agua de una mina de cobre y un medio con pirita (malla -325). El inóculo para los experimentos con muestras de mineral de cobre fue, primero, cultivado con pirita durante dos semanas. Mientras tanto, el inóculo para los minerales purificados fue, primero, cultivado con azufre elemental durante dos semanas.

EXPERIMENTOS DE LIXIVIACIÓN

Las pruebas de lixiviación fueron llevadas a cabo usando 5 gramos de muestra en 250 ml de solución con sales nutrientes (con 0.4 g/l de cada uno: K_2HPO_4 , $(NH_4)_2SO_4$ y $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ en ácido sulfúrico diluido). Los frascos fueron incubados en un agitador giratorio (180 rev/min) a 25°C en oscuridad.

La disolución fue monitoreado por análisis químico de alícuotas de muestra tomado desde el frasco de cultivo. Los volúmenes de muestra removidos fueron compensados

por adición de un volumen equivalente de solución con sales de mineral (muestras de mineral) o agua destilada (muestras de mineral purificado).

La evaporación fue calculada por pérdida de peso y compensada adicionando agua destilada a los frascos, antes del muestreo. Los materiales suspendidos se dejaron sedimentar durante 30 a 50 minutos antes del muestreo, y las alícuotas de muestras fueron centrifugadas (2,800 g por 10 minutos) para remover los sólidos suspendidos residuales. Los valores de pH y potenciales rédox fueron medidos durante los experimentos y el ácido sulfúrico fue usado para ajustar el pH. Al final de los experimentos, con los minerales purificados, el residuo de cada muestra fue dividido en 2 fracciones agitando los frascos y decantando el precipitado suspendido desde el residuo de mineral sulfurado. Ambas fracciones fueron lavadas y secadas a temperatura ambiente. Frascos duplicados fueron usados en cada experimento y las fracciones de residuos sólidos de un frasco fueron sometidos a análisis químico mientras los residuos del otro frasco fueron usados para exámenes mineralógicos. El sulfato soluble fue determinado turbidimétricamente con BaCl_2 . Otros análisis químicos de muestras de solución de lixiviación tanto como de los residuos sólidos fueron efectuados en laboratorio.

RESULTADOS

La solubilización de la piritita y pirrotita son presentados en las Figuras 1 y 2, respectivamente. Los respectivos perfiles de producción/consumo de ácido (Fig. 3) fueron calculados sobre las bases de determinaciones de pH y adiciones de ácido sulfúrico, los cuales son resumidos en la Tabla 2. Los valores de pH fueron cambiados para “concentraciones de ácido” como sigue:

$$C_{\text{H}^+} \approx a_{\text{H}^+} = 10^{-\text{pH}} \quad \text{Donde, C = concentración; a = actividad} \quad (1)$$

La producción de ácido durante el curso de tiempo $t_1 \rightarrow t_2$ es la diferencia expresada en miliequivalentes de ácido por litro de solución:

$$1000 \times (10^{-\text{pH}_2} - 10^{-\text{pH}_1})$$

donde pH_1 y pH_2 son los valores de pH de la solución a t_1 y t_2 respectivamente. El cambio de pH debido a la adición de ácido (pirrotita) ha sido tomado en cuenta en los cálculos. Debería ser notado, sin embargo, que este método es solo una aproximación. Así, el consumo o producción de ácido actual es mayor que el cambio observado en la “concentración de ácido” C_{H^+} .

La distribución de hierro y azufre entre las fases sólidas fueron calculados sobre las bases del análisis químico presentado en la Tabla 3. La distribución relativa de hierro y azufre en los residuos de lixiviación de piritita y pirrotita es presentado en las Figs. 1 y 2, respectivamente.

Mayores diferencias fueron visibles entre la oxidación de la piritita y pirrotita (Figs. 1 y 2). La

solubilización de hierro de la pirrotita comenzó con un periodo “muerto” no deseable (fase “lag”) y fue completado después de tres semanas. En contraste, solo una menor cantidad de pirita fue oxidada durante el mismo periodo de tiempo.

Durante la oxidación de la pirita, la producción de sulfato soluble fue paralela a la solubilización de hierro (Fig. 1). En contraste, un periodo “muerto” distinto (fase “lag”) fue observado en la formación de sulfato soluble durante la lixiviación de la pirrotita (Fig. 2). Los análisis químicos de los residuos sólidos indicaron que cerca de 20% del azufre de la pirrotita permaneció en el estado de oxidación de S°.

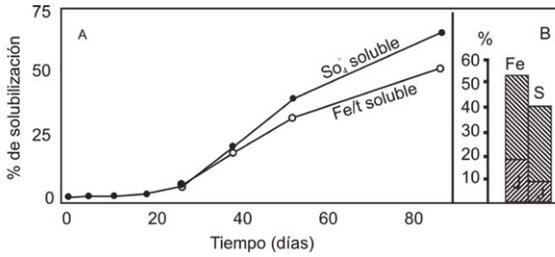


Fig. 1. Oxidación bacteriana de pirita. A: La formación de sulfato soluble (●) y hierro total soluble (○). B: La distribución de Fe y S en los residuos lixiviados (J, jarosita; P, pirita).

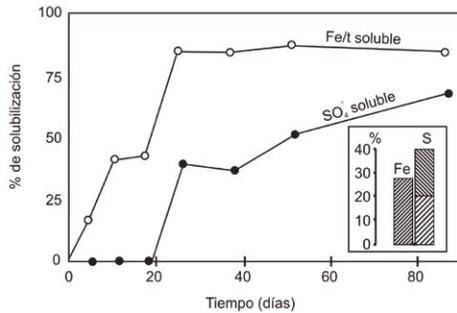


Fig. 2. Oxidación bacteriana de pirrotita. Símbolos: (●) sulfato soluble; (○) hierro total soluble. Distribución de Fe y S en el residuo lixiviado (J, jarosita). La porción superior de S representa la cantidad relativa de azufre elemental en el residuo sólido.

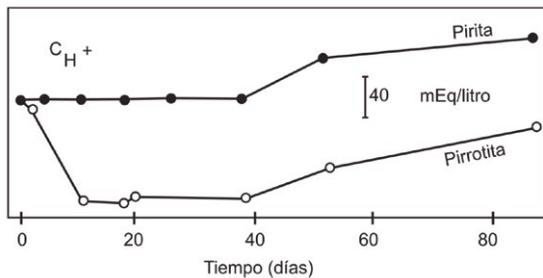


Fig. 3. Producción/consumo de ácido (CH⁺ en mEq/l) durante la oxidación bacteriana de la pirita (●) y pirrotita (○)

El pH permaneció relativamente constante durante la oxidación de la pirita (Tabla 2) y hasta la formación de la jarosita fue aparente (Fig. 1). La oxidación de la pirrotita consumió ácido durante la fase de disolución rápida (Tabla 2), el cual fue dado por reajuste del pH con ácido sulfúrico hasta que la lixiviación llegó a ser una reacción que produce ácido.

TABLA 2
Cambios de pH y potencial redox durante la lixiviación de pirita y pirrotita

TIEMPO (días)	PIRITA		PIRROTITA		Ajuste de pH con 4.5 M H ₂ SO ₄ (ml)	
	Eh (mV)	pH	Eh (mV)	pH		
0	600	1.75	600	1.75		
3	400	1.75	410	2.04		
4	400	1.72	410	2.85	1.78	1.0
5	410	1.71	390	2.70	1.65	1.0
6	- a	----	390	2.46	1.55	1.0
7	----	----	----	2.04	1.40	1.5
10	420	1.71	----	1.93	1.53	1.0
11	430	1.72	560	1.65		
18	490	1.75	600	1.74		
20	510	1.76	590	1.58		
26	530	1.70	610	1.58		
38	570	1.72	620	1.64		
52	600	1.24	620	1.28		
87	620	1.11	640	1.04		

- a No determinado

TABLA 3
Comparación química de los residuos sólidos de la lixiviación de pirita y pirrotita. la cantidad inicial del mineral purificado usado durante las pruebas de lixiviación fue de 5000 mg cada uno

MUESTRA	PESO (mg)	COMPOSICIÓN QUÍMICA (% w/w)			
		Fe	S°	SO ²⁻ ₄	S total
Pirita					
-Residuo sólido	1640	45.5	0.6	1.6	50.3
-Precipitado	1450	28.5	0.4	42.0	-a
Pirrotita					
-Residuo sólido	400	6.3	78.0	12.8	81.3
-Precipitado	2400	30.8	0.9	42.2	----

-a No determinado

El efecto de la pirita y pirrotita en la lixiviación de la chalcopirita es ilustrado en la Fig. 4. La solubilización de cobre de la muestra pirita–chalcopirita fue considerablemente más rápida que de la muestra pirrotita–chalcopirita. Por referencia de la Fig. 4, incluye también los resultados de un experimento diferente con una muestra de chalcopirita purificada, mostrando la velocidad lenta de solubilización típica del cobre de este mineral.

Los exámenes microscópicos de los residuos lixiviados revelaron que partículas de pirrotita, parcialmente oxidado, estuvieron siempre rodeadas por un capa, pobremente cristalizado, o una capa fina granulada que consistió, principalmente, de azufre elemental. Este rasgo nunca fue observado con la pirita o chalcopirita.

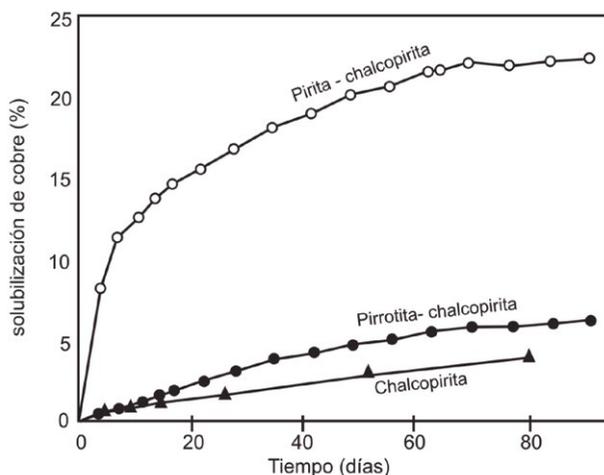
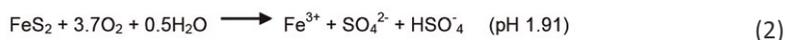


Fig. 4. Lixiviación microbológica de cobre de la muestra de pirita–chalcopirita (o) muestra de pirrotita–chalcopirita (•) y chalcopirita purificada (▴)

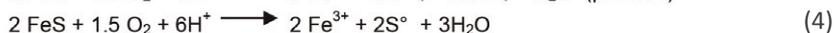
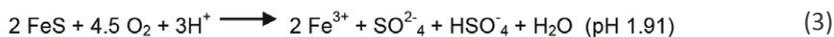
DISCUSIÓN

En la lixiviación bacteriana es importante mantener el pH en el rango apropiado para la catálisis biológica. Los minerales ganga, especialmente carbonatos, contribuyen a las reacciones de consumo de ácido; pero los cambios de pH pueden frecuentemente ser atribuidos a la oxidación de sulfuros de hierro y la precipitación de minerales de hierro secundarios.

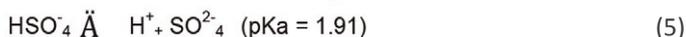
La oxidación microbológica de la pirita a pH de 1.91 es representado por la ecuación 2.



La oxidación de la pirrotita es descrito, mejor como una combinación de las ecuaciones 3 y 4 (la fórmula de la pirrotita es simplificado a FeS):

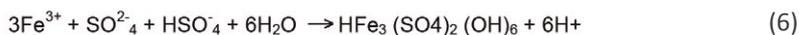


Para las ecuaciones mencionadas, la siguiente ecuación ha sido tomada en cuenta:



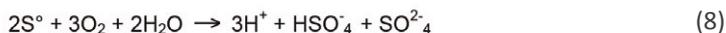
Las ecuaciones 2 y 3 son válidas solo a pH 1.91. A valores de pH menores el equilibrio es cambiado al lado izquierda de la ecuación 5 ($\text{HSO}_4^- > \text{SO}_4^{2-}$).

En la descomposición de sulfuros de hierro, prácticamente todo el hierro soluble es oxidado al estado férrico en presencia de la bacteria oxidante de hierro. El hierro férrico es precipitado a valores bajos de pH principalmente como jarosita (ecuación 6) y a valores de pH mayores como hidróxido férrico (ecuación 7).



El consumo o producción de ácido durante la lixiviación bacteriana de sulfuros de hierro es dependiente del efecto combinado de las reacciones de oxidación (ecuac. 2- 4) y de la precipitación de hierro férrico (ecuac. 5- 7). La oxidación bacteriana de pirita es una reacción que produce ácido, donde la precipitación de hierro férrico contribuye a la formación de ácido.

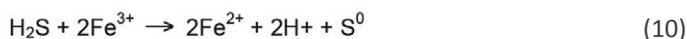
El modelo de consumo o producción de ácido durante la oxidación bacteriana de la pirrotita es más complejo. Según lo mostrado en las ecuaciones 3 y 4, la disolución de la pirrotita consume ácido aun cuando el sulfato es el producto final de la reacción. Los resultados indican que la formación de azufre elemental (ecuac. 4) debe ser tomada en consideración como una reacción que consume ácido. Durante la solubilización rápida de la pirrotita el S⁰ elemental fue detectado como un producto mayor y, al mismo tiempo, el consumo de ácido fue aparente. La subsecuente producción de ácido y la presencia de hierro en solución puede ser explicado por la oxidación gradual del S⁰ metaestable a sulfato (ecuac. 8) y la parcial incorporación del sulfato en la jarosita.



Las diferencias fundamentales en la lixiviación de la pirita y pirrotita son atribuidas a su naturaleza química diferente. El azufre del disulfuro de hierro, y la pirita es oxidado fácilmente a sulfato aun cuando el sulfato férrico es el agente oxidante. La disolución de la pirrotita no está muy documentada en la literatura. La reacción no oxidante (ecuac. 9) es probablemente mucho menos conocido y la formación de H_2S es, frecuentemente, observado en el comienzo de los experimentos de lixiviación ácida.



Ha sido sugerido que la disolución bacteriana inicial de la pirrotita tiene lugar vía una reacción no oxidante (ecuac. 9). El sulfuro de hidrógeno es luego subsecuentemente oxidado por el hierro férrico a azufre elemental (ecuac. 10), seguido por la oxidación bacteriana del hierro ferroso a hierro férrico.



Ha sido mostrado que la pirita tiene un efecto catalítico positivo en la disolución de la chalcopirita, porque la conductividad eléctrica de estos minerales permite la formación de un par galvánico $FeS_2/CuFeS_2$. La chalcopirita tiene un potencial menor que la pirita y actúa como un ánodo y, así es preferencialmente solubilizado. Esto también fue puesto de manifiesto en el presente trabajo, por comparación de las características de lixiviación de la pirita y pirrotita conteniendo muestras de chalcopirita. Ha sido reportado que la pirrotita deprime la recuperación de cobre de minerales de chalcopirita (pirrotita: chalcopirita > 3). En presencia de pirrotita, el cobre puede precipitar como covelita en una reacción de intercambio entre la pirrotita y el cobre soluble (ecuac. 11), o por la acción del sulfuro de hidrógeno derivado de la pirrotita (ecuac. 12).



Los datos en el presente trabajo indican que la composición mineralógica de la muestra de mineral, particularmente de los sulfuros de hierro, condujo a predecir las características de pH del proceso de lixiviación bacteriana. La lixiviación de pirrotita no fue estequiométrica e inicialmente resultó un consumo de ácido. Una cantidad sustancial de azufre elemental fue detectada en el residuo sólido. La lixiviación de la pirita fue caracterizada como una reacción de producción de ácido, y la formación de jarosita fue asociada con la oxidación de ambos sulfuros de hierro.

6

BIORREMEDIACIÓN DE EFLUENTES LÍQUIDOS MINERO METALÚRGICOS

La gravedad de la polución relacionada a las actividades mineras se refleja en el daño que está causando a nuestro ambiente y ecología los drenajes de minas, de botaderos o relaves, aun después que las operaciones de minado han sido concluidas. Por consiguiente, para proteger nuestra salud y medio ambiente es urgente e importante tomar adecuadas medidas que nos ayuden a controlar la polución.

Las actividades minero metalúrgicas, como resultado de sus diversas operaciones, generan contaminantes ya sea como efluentes líquidos, sólidos o gaseosos que requerirán de la aplicación de técnicas de tratamiento.

El presente capítulo muestra aspectos que involucran la oxidación bacterial como técnica de tratamiento de efluentes contaminantes. Al respecto, en algunos países está siendo aplicada con éxito al tratamiento de estas soluciones. En algunos casos, la cal es usada para el tratamiento de aguas ácidas proveniente de minas; sin embargo, en el caso de grandes volúmenes, la neutralización con cal involucra incurrir en mayores costos. Asimismo, a modo de comparación se muestran resultados de una neutralización directa con cal (sin oxidación bacterial).

1. TRATAMIENTO DE FLUENTES ÁCIDOS

Entre los efluentes contaminantes que provienen de las operaciones minero metalúrgicas y que requieren de un adecuado manejo para aliviar el problema de la contaminación ambiental, podemos mencionar a los siguientes:

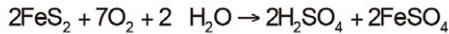
- Aguas de mina
- Drenajes de depósitos de relaves
- Drenajes de depósitos de desmontes
- Soluciones provenientes de procesos metalúrgicos

La aplicación de la oxidación bacterial, seguida de neutralización para remover los elementos contaminantes contenidos en los efluentes que se generan de las fuentes mencionadas, se presentan en este capítulo.

1.1. MECANISMO DE OCURRENCIA DE LA POLUCIÓN

Iones de metales pesados altamente, concentrados, están a veces disueltos en el agua que fluye de las minas de los depósitos de desmonte y de los relaves de las concentradoras. En algunas minas, el agua contaminada drena en forma continua, aún después del cierre de la mina. Estos efluentes contaminan los ríos y, como tal, causa efectos indeseables en el medio ambiente. La Fig. 1 muestra el mecanismo de ocurrencia de la polución minera.

Estos drenajes tienen una alta acidez. Numerosos elementos como el Fe, As, etc. están también disueltos en estas aguas. La alta acidez es causada por la reacción de la pirita con el agua y oxígeno del aire y esta reacción puede ser catalizada por la presencia de bacteria del tipo Thiobacillus Ferrooxidans.



La generación de drenaje ácido se muestra esquemáticamente en la Fig. 2.

Los cuerpos mineralizados de mina, los depósitos de relaves de las concentradoras y los desechos de desmontes contienen pirita. En consecuencia, son una fuente potencial de generación de ácido. La presencia de agua desde fuentes de drenaje naturales o de lluvias y la actividad de las bacterias producen disolución de elementos desde estos materiales con generación de ácido.

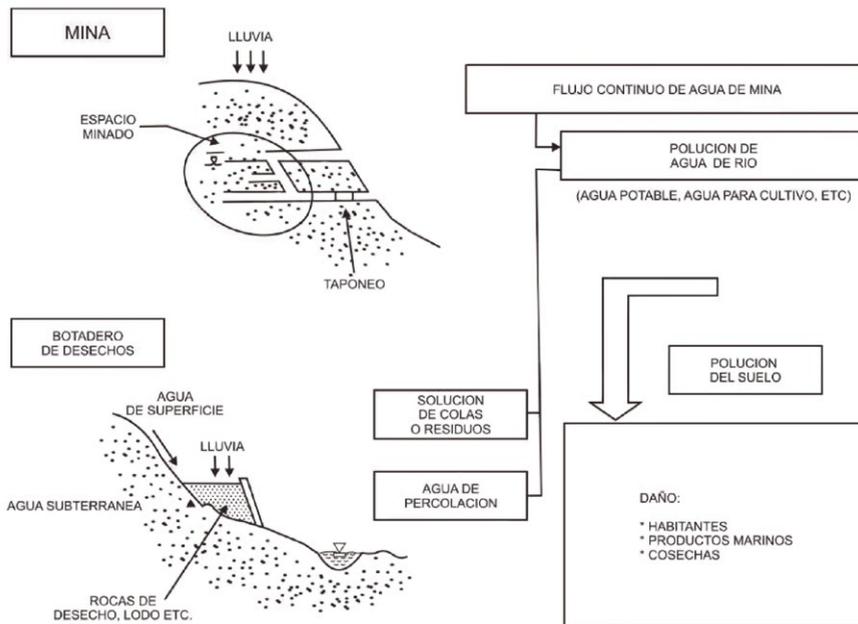


Fig. 1. Mecanismo de ocurrencia de la polución minera.

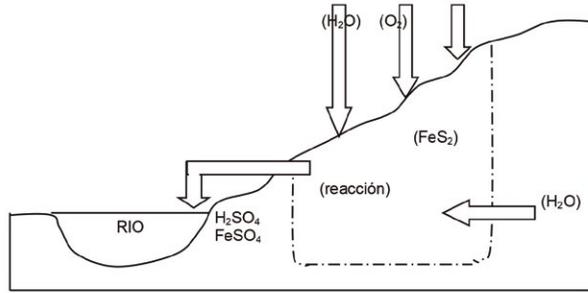
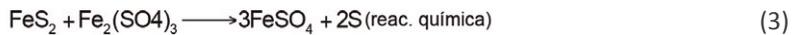
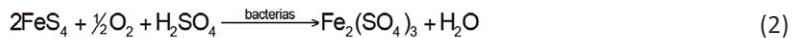
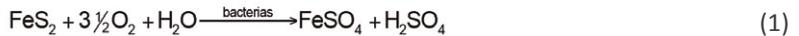


Fig. 2. Sistema de Generación de Ácido

Las reacciones que ocurren son las siguientes:



Estas reacciones son de gran importancia en la disolución de sulfuros. Lo que ocurre es la oxidación de la pirita por acción bacteriana, por lo tanto, aparte de la formación de FeSO_4 , hay producción de ácido (reacción 1 y 4) debido a lo cual estos efluentes presentan un pH ácido.

1.2. TRATAMIENTO DE EFLUENTES CONTAMINANTES MEDIANTE OXIDACIÓN BACTERIAL Y NEUTRALIZACIÓN

Un sistema para el tratamiento de efluentes ácidos con contenidos de Fe, As y otros elementos contaminantes, comprende básicamente 2 etapas:

1ro. Oxidación Bacterial

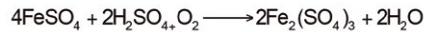
2do. Neutralización con carbonato de calcio (caliza)

La aplicación de la oxidación bacteriana y el método de neutralización con carbonato de calcio ha hecho posible tratar soluciones provenientes del drenaje de minas. En algunos casos, la cal es usada para el tratamiento de aguas ácidas provenientes de minas.

Por otro lado, el carbonato de calcio (caliza) es un neutralizador más barato que la cal; pero el carbonato de calcio no reacciona con las sales ferrosas de las aguas ácidas de mina. Si la sal ferrosa puede ser oxidada a férrica, entonces el carbonato de calcio resulta ser un buen agente neutralizador. En consecuencia, la oxidación bacteriana mediante el *Thiobacillus Ferrooxidans* juega un rol importante en el tratamiento de efluentes.

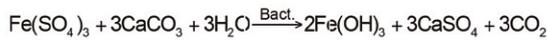
1ro. OXIDACIÓN BACTERIAL

En esta etapa el Thiobacillus Ferrooxidans es cultivado en un reactor de oxidación a fin de conservar una biomasa bacteriana del orden de 10^8 Cel/ml. El hierro ferroso del efluente es oxidado a hierro férrico por acción de estos microorganismos. La reacción es la siguiente:



2do. NEUTRALIZACIÓN

Después de la oxidación bacteriana, la solución es sometida a neutralización. La solución oxidada es neutralizada por el carbonato de calcio. La reacción es la siguiente:



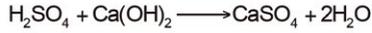
En general, los agentes neutralizantes como la soda cáustica, cal, caliza y carbonato de sodio pueden ser utilizados en forma de polvo o en solución o suspensión. La efectividad del tratamiento dependerá de cómo el reactivo neutralizante es mezclado con la solución. Por consiguiente, es importante obtener una buena mezcla en los reactores de reacción.

NEUTRALIZADORES PARA ACIDO

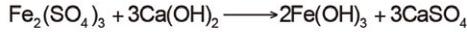
REACTIVO	Reactividad	Solubilidad	Costo	Forma de uso
Soda Caústica (NaOH) Carbonato de Sodio (Na ₂ CO ₃)	Alta	Alta	Bajo	Solución
Cal (CaO) Hidróxido de Calcio (Ca(OH) ₂)	Baja	Alta	Bajo	Suspensión l=20%
Caliza (CaCO ₃)	Baja	Insoluble	Bajo	Suspensión
Dolomita CaMg(CO ₃) ₂	Inapropiado si se requiere pH > 5			

Durante la neutralización, cuando el pH es alto, los elementos como: Fe³⁺, Al³⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Cd²⁺, etc. precipitan como hidróxidos (ver Fig. 3). Las reacciones que ocurren en presencia de Ca(OH)₂ y CaCO₃ pueden ser vistas seguidamente:

Acido Sulfúrico



Fierro Férrico



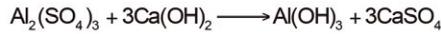
Zinc



Cobre



Aluminio



Etc.

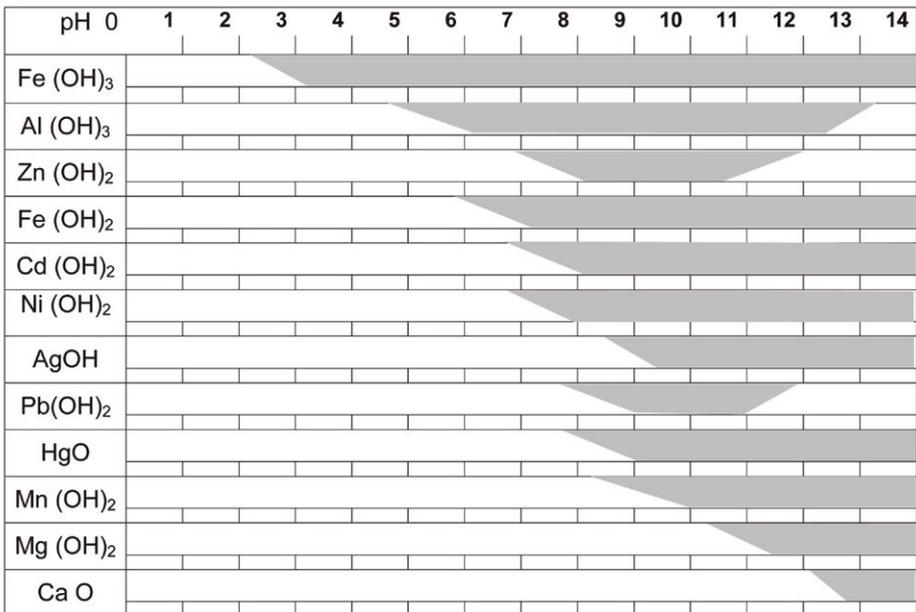


Fig. 3. Región de pH de formación de hidróxidos.

1.3. EXPERIMENTACIÓN EN LABORATORIO

1.3.1. Caracterización del efluente

El objetivo de la caracterización de un efluente contaminante es proveer al ingeniero la información que necesita para atacar el problema de contaminación. Es importante efectuar una identificación de los efluentes, así como también determinar su origen, lo que nos permitirá efectuar un buen manejo del problema.

El muestreo y análisis químico son los primeros pasos a efectuarse en el desarrollo de un programa efectivo de control ambiental. Así, cada programa de muestreo estará influenciado por el tipo y cantidad de efluente.

A manera de ilustración se muestra la composición química de dos muestras compósito:

ANÁLISIS QUÍMICO g / l (* mg / l)

Muestra	pH	Fe ⁺⁺	Fe/t	Cu*	Pb*	Zn	As	Mn
Agua de mina	1,98	2,3	3,3	47	3,0	0,53	0,04	0,08
Ef. de relave	2,08	2,3	2,7	45	4,0	0,38	0,04	0,19

Estos efluentes tienen las características de ser muy ácidas y contienen fierro como principal contaminante, aparte de otros elementos según se puede ver en el cuadro respectivo. Los sólidos en suspensión de estos efluentes están por debajo de 130 mg/l.

1.3.2. Metodología de tratamiento

A continuación, se presenta en forma detallada los resultados de las pruebas de eliminación de contaminantes del agua de mina.

- OXIDACIÓN BACTERIAL

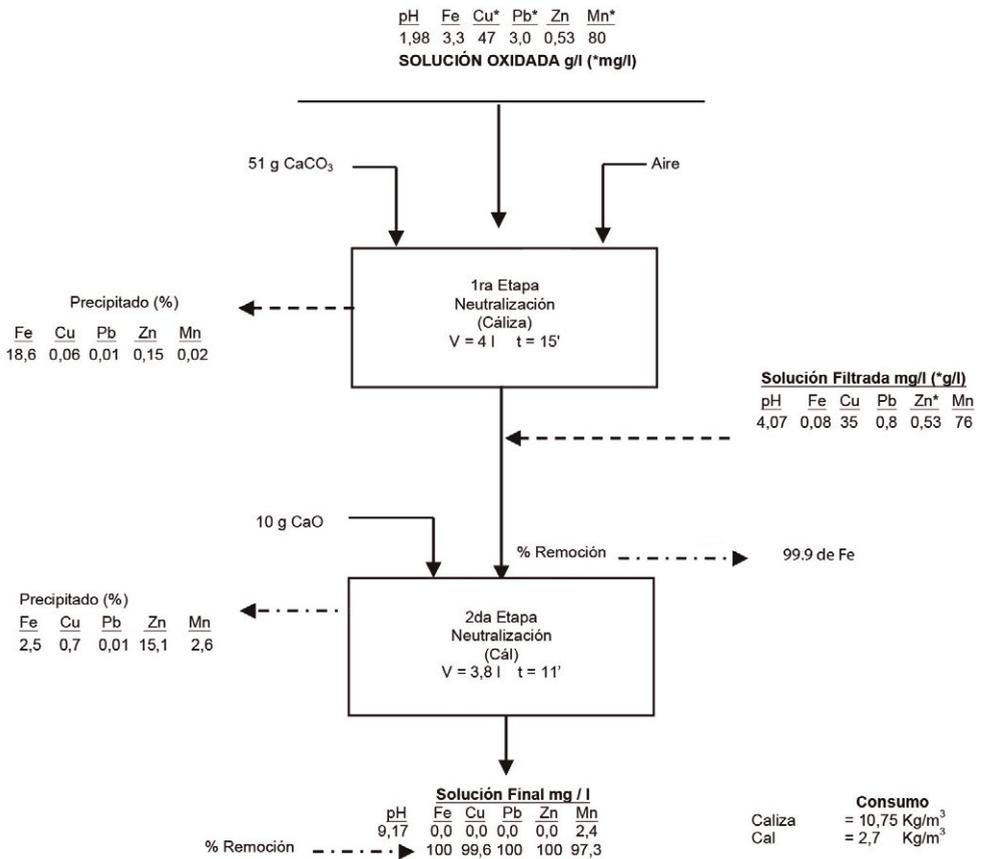
Inicialmente, se efectuaron cultivos bacteriales utilizando el agua de mina que en forma natural contiene las bacterias *Thiobacillus Ferrooxidans*. Una vez definidos los parámetros de oxidación bacterial de los efluentes, se logra una oxidación de fierro de 100%. Los tiempos de oxidación varían de acuerdo al contenido de Fe⁺⁺ y H₂SO₄. Cuanto menores sean las concentraciones de fierro y ácido en solución, menores serán los tiempos de oxidación. Debido a que el 100% de fierro se encuentra al estado férrico, no habrá inconveniente alguno para una fácil precipitación de este elemento.

- NEUTRALIZACIÓN CON CALIZA

Cumplida la etapa de oxidación bacteriana del agua de mina, el siguiente paso consistió de una neutralización empleando caliza para neutralizar la acidez y precipitar el hierro y arsénico. Después de evaluar las diferentes variables del proceso (pH, tiempo, consumo, agitación y aireación), dentro de ciertos rangos, se optimizó cada uno de ellos. Los resultados se presentan luego.

- NEUTRALIZACIÓN CON CAL

En vista que estos efluentes contienen otros elementos como el Cu, Pb, Zn y Mn, y teniendo en cuenta que éstos se precipitan a mayores pHs, se procedió a neutralizar la solución con Cal. A través del siguiente diagrama de flujo se muestran los resultados.



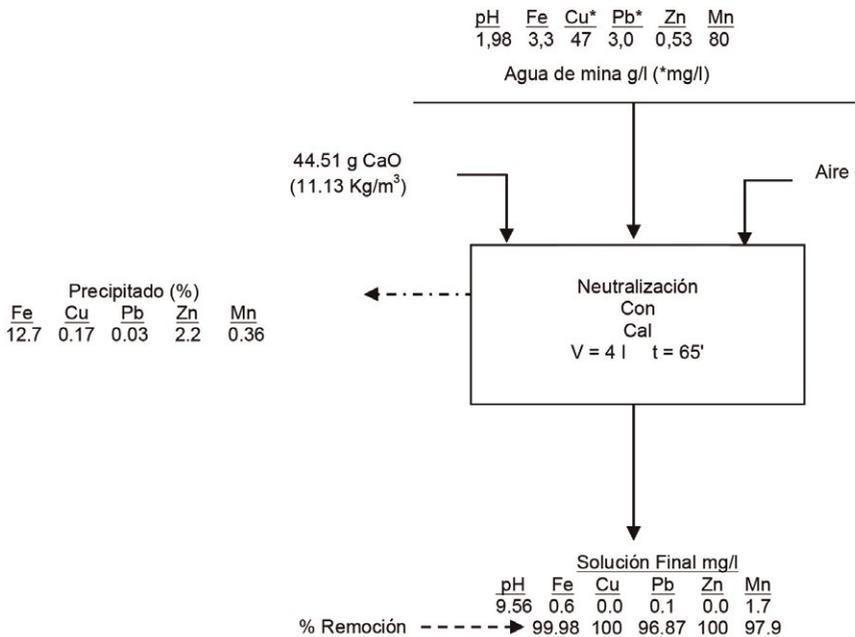
La caliza utilizada en la neutralización ensayó 37,4% de CaO y 35,3% de CO₃, y se registró un consumo de 10,75 Kg/m³ de caliza, en realidad este consumo será menor cuando mejore la calidad de caliza.

En la 1ra. etapa se requiere de 15 minutos de tiempo de reacción para alcanzar un pH de 4, aquí se logra neutralizar el total del ácido y remover 99.9% de Fe, cumpliéndose así el objeto de uso de la caliza. En la 2da. etapa se eliminan los demás elementos con un consumo de cal de 2,7 Kg/m³ y un tiempo de reacción de 11 minutos. En consecuencia, la neutralización de la solución oxidada bacteriamente se lleva a cabo en un tiempo total de 26 minutos (incluido las 2 etapas). Además, el precipitado obtenido ensayó 15,1% de Zn, este elemento muy bien podría ser recuperado, lo cual favorecería al proceso.

En la prueba de oxidación bacterial y neutralización, representada líneas arriba, se utilizó agua de mina con un contenido de 3300mg/l de Fe, valor muy alto comparado a otras aguas de mina. Comúnmente, el agua de mina contienen menores cantidades de Fe, y en esos casos la oxidación bacterial ocurrirá en tiempos cortos y solo será necesario llevar a cabo una sola etapa de neutralización con caliza, con lo que se logrará precipitar todo el hierro, ya que al estado férrico este elemento precipitará a un pH de 3 a 3.5. No será necesario llevar el pH a mayores valores.

PRUEBA DE NEUTRALIZACIÓN DIRECTA CON CAL

A modo de comparación, se efectuó una neutralización directa con cal del agua de mina sin previa oxidación bacterial. Los resultados se pueden ver en el siguiente diagrama.



La neutralización directa requiere de 11.13 Kg/m³ de Cal y de 65 minutos para completar la reacción. En este lapso de tiempo se logra eliminar todos los elementos contaminantes. En cambio, la neutralización de la solución oxidada requiere de solo 26 minutos para tal fin. Asimismo, el consumo de Cal difiere significativamente; mientras que para la neutralización de solución oxidada es de 2.7 Kg/m³, para el otro caso es de 11.13 Kg/m³. En conclusión, se nota claramente la ventaja del proceso de neutralización de la solución oxidada bacteriamente.

Un diagrama de flujo de una Planta de tratamiento de efluentes que involucra la oxidación bacteriana como etapa previa a la neutralización se muestra en la Fig. 4.

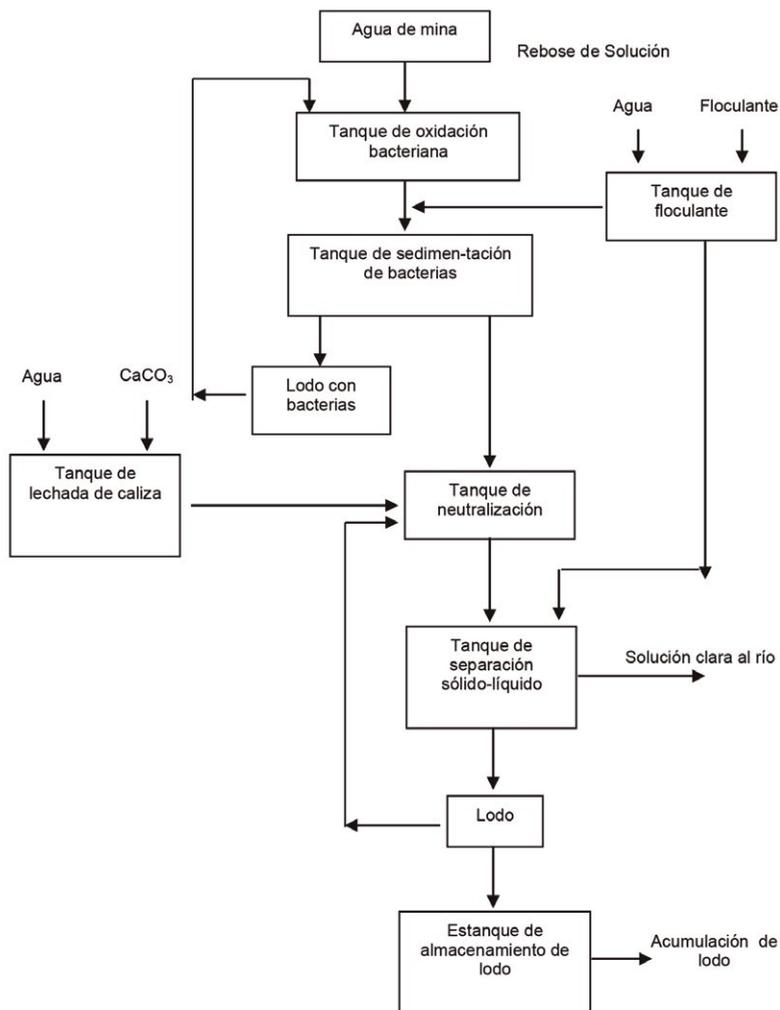


Fig. 4. Diagrama de flujo de una planta de oxidación bacteriana seguida de neutralización

2. BIODEGRADACIÓN DE CIANURO

La biooxidación de minerales refractarios, biosorción de metales y el tratamiento biológico de aguas de desecho, son una realidad técnica y requieren solo una implementación basada en innovación y una visión para el futuro en el campo minero metalúrgico.

La mina Homestake en Lead, South Dakota, ha operado adecuadamente una planta de tratamiento biológico de aguas de desecho desde 1984. Esta planta trata hasta 21,000 m³ de agua por día. El agua tratada es descargada a un río donde existen truchas. El sistema de tratamiento está basado en la biodegradación de cianuros y biosorción de metales tóxicos pesados y sólidos, suspendidos desde efluentes de procesos metalúrgicos. El efluente tratado reúne los límites estrictos que permite el ambiente a costos de operación excepcionalmente bajos.

DISEÑO DE LA PLANTA

El diseño de planta es simple y está basado en el deseo de simular el mecanismo de degradación biológica natural, que tiene lugar en las represas de colas contaminadas con cianuro. Un estudio microbiológico en las aguas de las colas de la Homestake indicó que la bacteria, en particular el *Pseudomonas Sp*, fue degradando al cianuro y adsorbiendo metales. Este fenómeno no fue encontrado en partes profundas donde el oxígeno fue deficiente. La hipótesis para la teoría de diseño fue utilizar bacterias “nativas” en una planta de tratamiento de 21,000 m³/d de agua de desecho en un ambiente oxigenado, para un tiempo corto de retención. El tratamiento está basado en una degradación biológica que remueve el cianuro libre, el tiocianato, cianuros de metales complejos y al amoniaco, que es un producto de la degradación del cianuro a través de la oxidación. Los metales tóxicos pesados y las partículas de sólidos son removidos mediante la adsorción en la biomasa o biofilm. La bioadsorción de metales por células biológicas no es diferente al uso de carbón activado, pero el número y complejidad de sitios sobre la pared de la célula es enorme en comparación al carbón activado.

Ciertas bacterias pueden ser más selectivas para unas especies de metal que para otros. Adicionalmente, las células bacteriales no tienen que estar activas para adsorber a los metales. Los biopolímeros celulares extras producidos por las células biológicas, también muestran atractivo para la bio-acumulación de metales.

El Contactor Biológico Rotatorio (RBC) fue seleccionado como la base para el diseño de planta. El diseño incluye 48 RBC_s cada uno consistiendo de discos de plástico corrugado de 3.6 m de diámetro y 7 m de largo, el cual rota en el agua de desecho sobre un eje central a 40% de disco sumergido.

Aire extra es adicionado al agua de desecho a través de un sistema de ventiladores para mantener el oxígeno disuelto a un nivel de 4 mg/l a más. El ácido fosfórico, el único aditivo químico, es adicionado a una velocidad de 11 ml/min a fin de elevar la concentración fósforo en el agua de desecho a 0.4 mg/l.

AGUA DE DESECHO

Las aguas de desecho contaminadas con cianuro son colectadas para su tratamiento desde 2 fuentes: agua decantada de los estanques o represas de colas, llamado agua decantada, y agua de mina bombeada desde las operaciones de minado subterráneo a 1,560 m bajo la superficie. Las características de las aguas de desecho son presentadas en la Tabla 1. El radio normal de agua de mina al agua decantada es aproximadamente 60/40, con un rango de temperatura de 10°-28° C. Investigación reciente en la planta ha demostrado que el sistema puede ser viable, pero más lentamente a 5°C.

TABLA 1

MATRIZ DE AGUA DE DESECHO			
Parámetro	Agua Decantada	Agua de Mina	Mezcla (influyente)
- Tiocianato (mg/l)	110-350	1-33	35-110
- Cianuro Total (mg/l)	5.50-65	0.30-2.50	0.50-11.50
- Cianuro disociable en ácido débil (mg/l)	3.10-38.75	0.50-1.10	0.50-715
- Cobre (mg/l)	0.50-3.10	0.10-2.65	0.15-2.95
- Amonio (mg/l)	5-10	5-19	6-12
- Fósforo (mg/l)	0.10-0.20	0.10-0.15	0.10-0.15
- Alcalinidad (mg/l)	50-200	150-250	125-225
- pH	7-9	7-9	7.50-8.50
- Dureza (mg/l)	400-500	650-1400	500-850
- Temperatura (°C)	1.0-27.2	24-33	10-25

Las velocidades de carga son establecidas para mantener una concentración de cianuro que permita un control de la velocidad de crecimiento de la biomasa, y la eficiencia de tratamiento. El sistema biológico es diseñado para proveer una degradación casi completa del tiocianato, del cianuro libre y cianuros complejos de metales, reducir las concentraciones de metales pesados y remover el amoniaco (un subproducto de la degradación de cianuro), por conversión biológica a nitrito y subsecuentemente a nitrato.

Las velocidades de carga establecen un balance de eficiencia de tratamiento tanto como control de las velocidades de crecimiento de la biomasa. Una sobrecarga o sobre alimentación causa velocidades de crecimiento que se incrementan logarítmicamente, y una disminución en las eficiencias de tratamiento ocurrirá mientras baja la carga o baja la alimentación, causando inanición de las células y recaudación de la eficiencia.

Las velocidades de carga en general pueden ser expresadas en Kilogramos por día, por metro cuadrado de área de superficie para los RBCs. Ellos son: tiocianato 0.47 Kg/d/93 m², cianuro total 0.06 Kg/d/93 m², cianuro disociable y débil 0.03 Kg/d/93 m², amoniaco (como N) 0.11 Kg/d/93 m², y metales pesados 0.02 Kg/d/93 m². Los tiempos de retención (hidráulicos) son: 1 hora para el estanque 1 (primera y segunda etapa de RBCs), 1.5h para estanque 2 (tercera, cuarta y quinta etapa) y 3h para la etapa de clarificación / filtración.

PERFORMANCE DE LA PLANTA

La performance de la planta de tratamiento de agua de desecho, medido por la evaluación del efluente y el análisis de costos, ha mostrado mejora constante en sus 5 años de vida. El éxito es un resultado de la mejora en la eficiencia del operador, análisis de datos operacionales, investigación en progreso y la evolución natural de la regulación misma del sistema.

La regulación es única en sistemas biológicos. Los sistemas biológicos cambian o evolucionan con las condiciones de cambio de las aguas de desecho. Aunque los contaminantes tales como, aceites, diesel, lubricantes, biocidas, dispersantes y floculantes son encontrados o removidos a través de la adsorción y crean solo menores desarreglos o trastornos en la performance. Después de 5 años de operación, estos trastornos han disminuido en duración indicando la evolución de la microflora.

Cinco años en promedio para el efluente desde la planta de tratamiento de agua de desecho rindió velocidades de remoción de 99-100% para el tiocianato, 96-98% para cianuro total, 98-100% para la conversión de amoníaco a nitrato. La Tabla 2 compara influentes y efluentes y las concentraciones límites permitidos; y la Tabla 3 lista las estadísticas de cianuro para los primeros 5 años operación.

TABLA 2

INFLUENTE, EFLUENTE Y CONCENTRACIONES PERMITIDAS (mg/l)						
	Tiocianato ↓	Cianuro Total ↓	Cianuro disociable en ácido débil	Cobre Total ↓	Total de sólidos suspendidos	Amoniaco ↓
Influente	62.0	4.1	2.3	0.56	---	5.60
Efluente	<0.05	0.07	0.02	0.07	6.0	<0.50
Permitido	---	1.00	0.10	0.13	10.0	10-3.9

TABLA 3

CONCENTRACIONES DE CIANURO EN EL EFLUENTE (mg/l)		
AÑO N°	Cianuro Total	Cianuro disociable en ácido débil
1	0.45	0.09
2	0.37	0.05
3	0.38	0.05
4	0.22	0.05
5	0.07	0.02

La literatura indica que los cianuros de hierro no son biológicamente degradados, pero podemos solo parcialmente considerar que concentraciones de cianuro de hierro son removidos por adsorción en el biofilm. Parece posible que en acumulaciones de lodo séptico que pueden llegar a ser ácidos bajo condiciones anaeróbicas, los cianuros de hierro

podrían ser degradados. Una fotólisis limitada puede también ocurrir liberando cianuro de forma libre y degradable.

La remoción de los metales como cobre es medianamente consistente en magnitud, pero las concentraciones de metales que ingresan varían ampliamente sobre una base temporal.

Cuando la biomasa es densa como lo mostrado por una biofilm grueso y las concentraciones de metales que ingresan están en niveles mínimos, eficiencias reducidas de remoción son observadas. En algunos casos, la desorción ocurre y las concentraciones de los efluentes pueden ser más grandes que las concentraciones que ingresan.

Los sólidos suspendidos en el efluente contienen metales adsorbidos, y los análisis de valores reportados para contenido total de metales (ejemplo, cobre total) son significativamente influenciados por el nivel de sólidos suspendidos.

La operación de una planta de agua de desecho está basada sobre datos que reflejan constantemente cambios de variables en las características del flujo que ingresa. Un trastorno en la performance de la planta a menudo ocurre 3 o 6 días después de un cambio en las características de la solución que ingresa a la planta. Estos cambios de fase hacen difícil comprobar los valores de la solución ingresante y del efluente diariamente.

Una prueba de toxicidad es usada para evaluar la calidad del agua efluente. Evaluaciones extensas en presencia de truchas altamente sensitivas para períodos tan largos como 300 días, no han producido mortandad. Exámenes completos de peces y sus tejidos han establecido que los peces están en condiciones excelentes. Estas evaluaciones sirven para ilustrar, adicionalmente, la compatibilidad de aguas de desecho tratadas biológicamente con corrientes de efluentes naturales. En contraste, la degradación química y las tecnologías de remoción a menudo aumentan el total de sólidos disueltos y pueden dejar contaminantes tóxicos residuales en el agua.

Un análisis de costo es presentado en la Tabla 4, el costo total en la planta de tratamiento de la Homestake fue de \$. 10 millones, aproximadamente dos terceras partes del costo de una planta de peróxido de hidrógeno diseñada para las mismas condiciones. Los costos de operación diario son mucho menores. Según cantidades diminutas de ácido fosfórico son los únicos aditivos químicos. El sembrado, el sistema biológico de regulación misma, es manejado por un solo operador.

TABLA 4
COSTO DE OPERACIÓN (EN DÓLARES)

Año N°	Por Kg. De cianuro tratado	Por tonelada de mineral	Por m³ de efluente
1	11.79	1.20	0.20
2	8.16	0.78	0.18
3	5.51	0.60	0.12
4	3.28	0.60	0.11
5	3.46	0.55	0.11

BIBLIOGRAFÍA

- AUCK Y.T and WADSWORTH H.F. "Physical and Chemical Factors in Cooper Dump Leaching", Intern. Symposium on Hydromet., Chicago U.S.A, Pág. 645, 1973
- ACEVEDO B.F., "Aplicación de la Ingeniería Bioquímica a la Lixiviación de Sulfuros", Escuela de Ing. Bioquímica – Universidad Católica, Valparaiso, Chile.
- ADDISON R., "Gold and Silver Extraction from Sulfide Ores", Mining Congr. Journal 65, pág. 47 – 54, 1980.
- AHOMEN L., HILTUNEN P. and TUOVINEN O.H., "The Role of Pyrite in the Bacterial Leaching of Chalcopyrite Ores".
- ATKINS A.S. and POOLEY F.D., "The Effect and Limits of Particle Size in the Complete Leaching of Sulphide Minerals in Dump Leaching Operations", Society of Mining Engineers of AIME Annual Meeting Los Angeles, California, February 26 March 1, 1984.
- ATTIA Y. A. and LITCHFIELD J. and YAALER L., "Application of Biotechnology in the Recovery of Gold", Tha Metallurgical Society / AIME, 1985.
- ATTIA Y. A. and ZEKY M. E., "Bioleaching of Gold Pyrite Tailings with Adapted Bacteria", SME Annual Meeting, Denver Colorado, 1987.
- BALLESTER A., GONZALES F., BLASQUEZ M. and MIER J.L., "The Influence of Varios Ions the Bioleaching of metal sulphides", Hidrometallurgy, pág. 221 – 235, Junio 1984.
- BRADDOCK J.F., LUONG H.V. and BROWN E.J., "Growth kinetics of Thiobacillus Ferrooxidans Isolated from Arsenic Mine Drainage", Applied and Environmental Microbiology, Pág. 48 – 55, July 1984.
- BABIJ THOMAS and MADGWICK J.C., "High Yield Bacterial Leaching of Cooper Concentrates", Proc. Australias, Inst. Min. Metall. Nº 287, September 1983.
- BLANCARTE M.A., BRANION R.M.R. and LAURENCE R.W., "Particle Size Effects in the Microbiological Leaching of Sulfide Concentrates by Thiobacillus Ferrooxidans", Biotechnology and Bioengineering, Vol XXVIII, Pág. 751 – 755, 1986.
- BISWAS A.K. and DAVENPORT W.G., "Extractive Metallurgy of Copper", 2da Edition, International series on materials Science and Technology. Vol. 32.

- BHAPPU R.B., "Past, Present and Future of Solution Mining", Mountain States Mineral Enterprise Inc., Tucson, Arizona.
- BRYNER L.C. and ANDERSON R., "Microorganisms in Leaching Sulfide Minerals", Brigham Young University, Bovo, Utah, 1957.
- BRUYNESTEYN A., "Microbiological Leaching – Research to Date and Future Applications", Annual AIME Meeting, Denver, 1970.
- CLEM B.M., "Heap Leaching Gold and Silver Ores", Engineering and Mining Journal, pág. 68 – 76, Abril 1982.
- COBURN J.L., "Dump Leaching and Precipitation Practices at the Ray Mine", Arizona section, AIME Annual Meeting, Dic. 1972.
- DAYTON S., "Magma Closes the Mine to Market Gap", Engineering Mining, Pág. 73 – 83.
- DAVIS C.W. "Dissolution of Various Manganese Minerals", U.S. Bureau of Mines, Report of Investigation 3024.
- DUNCAN D. W. AND TRUSSELL P. C., "Leaching of Chalcopyrite with Thiobacillus Ferrooxidans", Applied Microbiol., 1974.
- GILBERT R.S., BCUNDS C.O., ICE R.R., "Comparative Economics of Bacterial Oxidation and Roasting as a Pre treatment for Gold Recovery from an Auriferous Pyrite Concentrate", CIM Bulletin, pág. 89 – 94, Febrero 1988.
- GROUDEN S.M., "Continuous Bacterial Leaching of Copper Sulphide Concentrates", pág. 43 – 50.
- GUHY R., SILVER M., and TORNA A.E., "Microbiological Leaching of a Low – grade Uranium Ore by Thiobacillus Ferrooxidans", Department of Biochemistry, Faculty of science and Engineering Laval University, C nada.
- HATCHINS S.R., BRIERLEY J.A., and BRIERLEY C.L., "Microbial Pre treatment of Refractory Sulfide and Carbonaceous Ores Improves the Economics of Gold Recovery", Mining Engineering, Abril 1988
- HARRIS J.A., "Development of Theoretical Approach to the Heap Leaching of Copper Sulfides Ores" Australasian Institute of Mining and Metallurgy N 230, 1969.
- HAISH D., DURAND R. y TRONCOSO R. "Número más Probable, Microscopio de Contraste de Fases, Poder Resolutivo y Aumento" Ingemnet
- HENLEY K. J., "Gold-Ore Mineralogy and its Relation to Metallurgical Treatment", Minerals Acience Engineering, p g. 289 – 317, 1975.
- HISKEY J.B., SCHLITT W.J., "Aqueous Oxidation of Pyrite", Process Technology Kennecott minerals company, Utah.
- ISMAY A., ROSATO L. and MEKINNON D., "Engineering Prefeasibility for in – place Bacterial Leaching of Copper", p g 191 – 214.
- JACKSON J.S. and REAM B.P., "Solution Management in Dump Leaching", Kennecott Minerals Company, Utah.
- KARAVAIKO G. I., KUNETSOV S. I. AND GOLONIZIK A. I., "Te Bacterial Leaching of Metals form Ores", Inst. Of Microbiology of the URSS Academy of Sciences, 1977.
- KING W.E. and LEWIS J.A., "Simultaneous Effects of Oxygen and Ferric Iron on Pyrite

- Oxidation in an Aqueous Slurry”, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, Vol. 19, Nº 4, 1980.
- KOCH D.F.A., “Electrochemistry of Sulfide Minerals”, *Modern aspects of electrochemistry*, Nº 10, Plenum Press., New York, 1975.
 - LAMAR G.E. and HERMAN W.J., “Dump and Heap Leaching Practices in the Western United States Mining Congress Journal”, 1968.
 - LINKE W.F., “Solubilities of Inorganic and Metal – Organic Compounds”, American Chemical Society, Washington, 1968.
 - LAURENCE R.W., BRANION R.M. and EBNER H.G., “Fundamental and Applied Biohydrometallurgy, Vancouver, August 1985.
 - LE ROUX N.W., NORTH A.A. and WILSON J.C., “Bacterial Oxidation of Pyrite”, All of Warren spring Laboratory, Department of trade and Industry, Stevenage Hertfordshire , England.
 - M. A. BLANCORTE and R.M.R. BRANION, “Particle Size Effects in the Microbiological Leaching of Sulfide Concentrates by *Thiobacillus Ferrooxidans*”, Vancouver, British Columbia, Canadá.
 - MCPHEAT, I. M., GOODEN J.E. and TOWNED R., “Submicroscopic Gold in Pyrite Concentrate”, *Proc. Aust. Inst. Min. Met.* Nº 231, págs. 19 – 25, 1984.
 - MILLER P.C., HUBERTS R. and LIVESSY - GOLDBLATT, “The Semicontinuous Bacterial Agitated Leaching of Nickel Sulphide Material”, págs. 23-42.
 - MILLER P.C., “Large – scale Bacterial Leaching of a Copper Zinc Ore In – situ”, págs. 215 – 240.
 - MISARI CH. F., “Lixiviación Bacteriana de Minerales Marginales de Cobre”, Tesis, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, 1983.
 - MISARI CHUQUIPOMA FIDEL, “Metalurgia del Oro”, Centro de Estudios y Promoción en Ciencias de la Tierra, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, 1993.
 - MOSS F.J. and ANDERSON J.E., “The Effects of Environment on Bacterial Rates”, *Proc. Aust. Inst. Min. Metl.* Nº 225, 1968.
 - MURR L.E., “Theory and Practice of Copper Sulphide Leaching in Dumps and In- situ”, *Minerals Sci. Engineering* Vol. 12, 1980.
 - PANN V.V., POLKIN S.I., KARAVAIKO G.I. and ADAMOV E.V., “A Technology for Bacterial – Chemical Leaching of Metals in Tanks”, Sponsors: USSR/PRB/UNEP/CMEA, Junio 1982.
 - P.C. VAN ASWGGEN, “Genmin Biox Process”, General Mining Metals and Minerals Limited, South Africa, November 1996.
 - R. W. LAWRENCE and BRUYNESTEYN, “Biological Pre Oxidation to Enhance Gold and Silver Recovery from Refractory Pyritic Ores and Concentrates”, B. C. Research Vancouver, *CIM Bulletin*, September 1983.
 - ROSSI G., TROIS P. and VISCA P., “In – situ Pilot, Semi Commercial Bioleaching Test at the Sam Valentino di Predoi Mine”, (Northern Italy), págs 173 – 190.
 - ROSS R.C., “Uranium Recovery from Phosphoric Acid Nears Reality as a Commercial Uranium Source”, *Eng. Min. J.* 1975.
 - SANMUGASUNDERAM V., BRANION R.M.R. and DUNCAN D.W., “A Growth Model for

the Continuous Microbiological Leaching of a Zinc Sulfide Concentrate by Thiobacillus Ferrooxidans”, Biotechnology and Bioengineering, Vol XXVII, pág. 1173 – 1184.

- SINGYH G. and BHATNAGAR M., “Bacterial Formation of Acid Mine Drainage: Causes and Control”, Journal of Scientific and Industrial Research, Vol. 44 Sept. 1995.
- SULLIVAN JOHN, “Chemical and Physical Features of Copper Leaching”, Trnas. AIME, Vol. 106, pág 515.
- TIMMERS J., FOUNTAIN J. and HOUSEWEART J. “New Hydromet. Route Wins Lower – cost Copper”, Inspiration Consolidated Copper Co. EMJ, October 1983.
- TORMA A.E., “The Role of Thiobacillus Ferrooxidans in Hydrometallurgy Processes”, Department of Metallurgical and Materials Engineering, New Mexico Institute of Mining and technology, Socorro.
- TORMA A.E., “Introduction to Bacterial Leaching”, VII Curso Internacional de Ingeniería Bioquímica. , Valparaíso, Chile Julio 1985.
- TORMA A.E., “Leaching Techniques”, Technical paper, 1979.
- WAKAO N., MISHINA M. SAKURAI H., “Bacterial Pyrite Oxidation I. The Effect of Pure and Mixed Cultures of Thiobacillus Ferrooxidans and Thiobacillus Thiooxidans on Release of Iron”, J. Gen. Appl. Microbial, pág. 28, 331 – 343, 1982.
- TOSHIKAZU SHIRATORI, “Treatment of Mine Waste Drainage”, Dowa Mining Co Ltda, Japon, 1992.
- WARHURST A.C., “The Application of Biotechnology in Developing Countries: The Case of Mineral Leaching with Particular Reference to the Andean Pact Copper Project”, United Nations, Industrial Development Organization, March, 1984.
- WESLE ECKENFELAER JR. JERZY PATOCSA and ANDREW WALKIN, “Waste Water Treatment”, Chemical Engineering, September 1985.
- WOODCOCK J.T., “Cooper Waste – Dump Leaching”, Proc. Aust. Inst. Min. Met. Nº 224, Dec 1967.
- WARREN I.H., “The Generation of Sulphuric Acid from Pyrite by Pressure Leaching”, Aust. J. Appl. Scie, 1956.
- VAN ARSDALE GEORGE, “Hydrometallurgy of Base Metals”, Mc Graw – Hill Book Company, Inc. New York, 1953.



Organismo Supervisor de la Inversión en Energía y Minería

ISBN: 978-612-46124-8-0



9 786124 612480